

EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA TENACIDADE À FRATURA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Thiago Carvalho Gonçalves

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da
Escola Politécnica, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte
dos requisitos necessários a obtenção
do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Leonardo Sales Araújo

Rio de Janeiro

JUNHO/2013

EFEITOS DO HIDROGÊNIO NA TENACIDADE À FRATURA DO AÇO 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Thiago Carvalho Gonçalves

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:



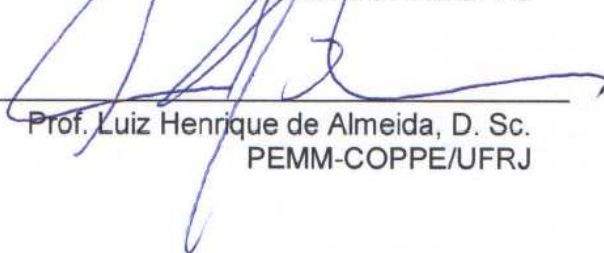
Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)



Prof. Leonardo Sales Araújo, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ - (Co-Orientador)



Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO de 2013

Gonçalves, Thiago Carvalho

Efeitos do Hidrogênio na Tenacidade à Fratura do Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V/ Thiago Carvalho Gonçalves. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

VIII, 65 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Co-orientador: Leonardo Sales Araújo

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 60-65.

1. Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V 2.Tenacidade à fratura
3.Fragilização 4. Hidrogênio
- I. Santos, Dilson Silva *et al.* Araújo, Leonardo Sales
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ,
Engenharia Metalúrgica III. Efeitos do Hidrogênio
na Tenacidade à Fratura do Aço 2,25Cr-1Mo-
0,25V.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me concedido força e determinação para chegar aos objetivos que tracei até hoje, sendo um deles concluir o curso de engenharia.

Aos meus pais Antonio Carlos e Claudia, e meu irmão Gustavo e cunhada Bruna por me apoiarem e me motivarem em toda a minha trajetória acadêmica, sempre com muito carinho e amor, tanto nos momentos difíceis como nos felizes e calmos, mostrando o valor de termos uma família. Sem eles tudo seria mais difícil.

Ao meu orientador de Projeto Final Prof. Dilson Silva dos Santos pelo apoio e a oportunidade de aprendizado.

Ao meu co-orientador de Projeto Final Prof. Leonardo Sales Araújo pelo acompanhamento e apoio nas interpretações e revisões.

À todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela dedicação.

Ao professor Enrique Castrodeza e ao Laboratório de Mecânica da Fratura pelo total apoio em diferentes etapas do projeto. Em especial ao Pablo Melcher, por sempre estar disposto, auxiliando e apoiando o desenvolvimento desse projeto, sendo fundamental para a sua conclusão.

Aos colaboradores da PROMEC Rafaela, Monique, Matheus, Sônia, Welington, Camila e Manoel pelo apoio e orientação na execução do projeto.

Aos colaboradores do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise Adriana, Renan e Manoel.

Aos técnicos Oswaldo, Nelson, Robson, Marcos, João e Flávio pelas diferentes etapas da análise.

À equipe da NUCLEP, em especial à Patricia Apicelo, pela ajuda e apoio nos cortes da junta soldada.

À todos os meus familiares que contribuíram de todas as formas para minha formação acadêmica e como ser humano. Em especial meus avós maternos Norma e Célio, e paternos Maria Luiza e Mauro, tios e tias, e todos os primos.

À família Pintor por me acolher e apoiar em vários momentos dessa caminhada. Em especial a Thais Pintor por sempre me dar carinho, força e apoio, estando por perto ou longe.

À minha madrinha Ana Valéria e padrinho Raú que sempre me acolheram e apoiaram, tendo papel fundamental para, ao final do curso, conciliar todas as atividades acadêmicas e preparatórias.

Aos amigos que sempre me apoiaram, em especial Alexandre Wilbert, Matheus Miasato, Leonardo Ternis, João Gabriel, Ronan Faraco, Gustavo Rosa e Afrânio Augusto.

Por fim, a todos os amigos da Metalmat, em especial Carlos Antonio, Pedro Porto, Jorge Guerra, Bruno Raphael, Wallace Ronda, Richard Wiborg, Gustavo Balderramas, Vitor Manoel, Guilherme Galvão, Lucas Cid e Marianna Dias pelos momentos únicos vivenciados ao longo desses anos.

Obrigado a todos!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Efeitos do Hidrogênio na Tenacidade à Fratura do Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

Thiago Carvalho Gonçalves

Junho/2013

Orientador: Dilson Silva dos Santos.

Atualmente, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é muito utilizado em vasos de pressão de processos de hidrotreatamento de petróleo. Suas propriedades mecânicas são muito satisfatórias, porém essas podem sofrer modificações quando em contato com o hidrogênio. O que torna isso um problema, já que o processo de hidrotreatamento de petróleo possui um meio rico em hidrogênio. Para a verificação e análise da influência do hidrogênio no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V foram realizados alguns ensaios em diferentes condições, utilizando amostras desse aço.

Tendo como foco o estudo dos efeitos do hidrogênio à tenacidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, o aço foi submetido à caracterização microestrutural por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Em seguida, foi submetido a testes de tenacidade à fratura para a obtenção de medidas de CTOD de carga máxima a temperatura ambiente, através de teste de CTOD, e energia absorvida no impacto a temperatura de -40 °C, através de ensaios de impacto Charpy. Os corpos de prova foram ensaiados nas condições como recebido e hidrogenado em diferentes condições.

Foi verificado que a microestrutura do aço é composta de bainita e uma segunda fase, com precipitados dispersos no interior dos grãos. Os resultados obtidos para o ensaio de impacto Charpy foram somente para os corpos de prova hidrogenados e apresentaram resultado igual a aproximadamente 287 J, o que corrobora com resultados de literatura. Para o resultado de CTOD de carga máxima foi mostrado que à medida que se aumentou a temperatura de hidrogenação, e consequentemente ocasionou o aumento da concentração de hidrogênio no aço, a amostra apresentou uma perda de tenacidade de aproximadamente 23%.

Palavras chave: Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, Tenacidade à fratura, Fragilização, Hidrogênio.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

The Effects of Hydrogen on the Fracture Toughness of 2,25Cr-1Mo-0,25V Steel.

Thiago Carvalho Gonçalves

Junho/2013

Advisor: Dilson Silva dos Santos.

Nowadays, the 2,25Cr-1Mo-0,25V steel is widely used in pressure vessels in oil hydrotreating processes. Its mechanical properties are very satisfactory. But these may change when exposed to hydrogen, so that is the problem in the oil hydrotreating process, because the environment of this process is rich in hydrogen. For the verification and analysis of the influence of hydrogen in 2,25Cr-1Mo-0,25V steel some tests were performed under different conditions, using samples of this steel.

The focus of this work was the study of the effects of hydrogen on the toughness of the 2,25Cr-1Mo-0,25V steel. Then this steel was submitted to characterization by optical microscopy and scanning electron microscopy. After, it was tested for fracture toughness in order to obtain measurements of the maximum load CTOD at room temperature, through CTOD test, and impact energy at -40 °C by Charpy impact test. The specimens, relative to the base metal, were tested in the conditions as received and charged with hydrogen for different conditions.

It was possible to realize that the microstructure of steel is composed of second phase and bainite with precipitates dispersed within the grains. The results for the Charpy impact test were obtained only for the hydrogen charged samples and showed results equal to approximately 287 J, which agrees with literature. Relative to the result of the maximum load CTOD it was shown that as the hydrogenation temperature was increased, there was a consequent raise of the hydrogen concentration in the steel, resulting in a toughness reduction of approximately 23%.

Keywords: 2,25Cr-1Mo-0,25V steel, Fracture toughness, Embrittlement, Hydrogen.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	AÇOS CR-MO E CR-MO-V	3
2.2.	Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.....	6
2.2.1.	Microestrutura	7
2.3.	EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS CR-MO	9
2.4.	SOLDAGEM DOS AÇOS CR-MO	9
2.5.	HIDROGÊNIO NOS METAIS E LIGAS	12
2.5.1.	O hidrogênio na estrutura cristalina dos metais e ligas.....	13
2.5.2.	Interação Hidrogênio-Metal.....	14
2.5.3.	Difusividade do hidrogênio em metais e ligas.....	15
2.6.	EFEITO DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS.....	16
2.6.1.	Fragilização pelo hidrogênio	17
2.6.2.	Ataque pelo hidrogênio	18
2.7.	MECÂNICA DA FRATURA.....	21
2.7.1.	CTOD.....	23
2.7.2.	Ensaio Charpy.....	25
3.	MATERIAS E MÉTODOS.....	27
3.1.	MATERIAL COMO RECEBIDO	27
3.2.	SOLDAGEM	27
3.3.	ANÁLISE QUÍMICA.....	28
3.4.	CORTE DA JUNTA DOLDADA	29
3.5.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	29
3.6.	ENSAIO DE DUREZA	30
3.7.	HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA	31
3.8.	METODOLOGIA DE ABERTURA DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA NOS CORPOS DE PROVA DE CTOD.....	32
3.9.	ENSAIO DE CTOD	34
3.9.1.	Medição do a_0	36
3.9.2.	Obtenção do valor de CTOD de carga máxima (δ_m).....	38
3.10.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY.....	40
3.11.	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....	41

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.	<i>CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....</i>	<i>43</i>
4.2.	<i>DUREZA E MICRODUREZA</i>	<i>45</i>
4.3.	<i>CTOD DE CARGA MÁXIMA (Δ_M).....</i>	<i>46</i>
4.3.1.	<i>Fractografias.....</i>	<i>51</i>
4.4.	<i>RESULTADOS DE CHARPY</i>	<i>55</i>
4.4.1.	<i>Fractografias.....</i>	<i>57</i>
4.5.	<i>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</i>	<i>58</i>
5.	CONCLUSÕES.....	59
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

Os aço Cr-Mo vêm sendo estudados e utilizados em reatores de produção de combustível desde a década de 20. Esses aços apresentam elevada resistência a fluência e corrosão e boa tenacidade [1]. Com o surgimento do hidroprocessamento, os aços 2,25Cr-1Mo entraram em evidência, como principal aço na utilização dos vasos de pressão desse processo. Porém, com o crescente desenvolvimento de novos combustíveis ou aperfeiçoamento dos já existentes, foram requeridas maiores temperaturas e pressões aplicadas no processo, e com isso, os vasos de pressão teriam que ser maiores e mais pesados, ou seja, mais caros. Com essa necessidade de atender melhor às especificações e resolver o problema das grandes dimensões e o alto custo de fabricação, foi desenvolvido no início da década de 90 um novo aço com maiores porcentagens de vanádio, o 2,25Cr-1Mo-0,25V.

O aço 2,25Cr-1Mo-0,25V apresenta vantagens em relação ao aço 2,25Cr-Mo, que era utilizado até então nos hidrotreatamentos de petróleo (HDT). Entre elas, a alta resistência, maior tenacidade e maior resistência ao ataque pelo hidrogênio. Ao mesmo tempo, esse aço pôde resolver tanto o problema de redução de espessura do reator, quanto à questão de trabalhar a altas temperaturas.

Um problema desse aço decorre da interação com o hidrogênio. Em função desse contato, podem ocorrer vários mecanismos de interação, sendo os principais o ataque pelo hidrogênio e a fragilização pelo hidrogênio. O ataque pelo hidrogênio é muito mais pronunciado nesses aços do que a fragilização pelo hidrogênio. Com a introdução do vanádio nos aços Cr-Mo, esse efeito deletério do hidrogênio foi reduzido, pois os precipitados de vanádio são mais estáveis, menos susceptíveis ao ataque pelo hidrogênio e contribuem para aprisionamento do hidrogênio.

A motivação desse trabalho é o estudo da tenacidade. Embora seja uma medida reportada para o aço Cr-Mo, não há resultados coerentes sobre o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, devido a sua microestrutura variável. Para a avaliação dessa propriedade foi utilizado o teste de CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) e de impacto Charpy.

Hidrogenação em corpos de prova de CTOD tem sido um problema na caracterização desses materiais. Portanto, resolveu-se criar uma metodologia de estudo dos parâmetros de hidrogênio para gerar uma hidrogenação correta e coerente.

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos do hidrogênio à tenacidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, utilizando como base resultados de CTOD de carga máxima (δ_m), sendo esses obtidos através do ensaio de CTOD a temperatura ambiente em

diferentes condições de hidrogenação, e resultados de energia absorvida com o impacto, através de ensaios de impacto Charpy, a temperatura de -40 °C pelos corpos de prova também hidrogenados.

Foram realizadas também análises da microestrutura do metal de base da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V como recebido, através de microscopia ótica e eletrônica. E para auxiliar nas interpretações microestruturais, foram feitos ensaios de dureza e microdureza. Além disso todas as regiões de fratura foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, a fim de elucidar as características de cada fratura para cada condição de hidrogenação e o quão efetiva foi essa hidrogenação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços Cr-Mo e Cr-Mo-V

A partir da metade da década de 20, começou a se dar mais atenção aos aços Cr-Mo, visto que na Alemanha esses começaram a ser usados como material de base em reatores de produção de combustível através de carvão mineral, sendo sua utilização limitada a serviços a temperaturas moderadas. Entre a década de 20 e 60, muitos estudos foram realizados com o objetivo de melhorar a qualidade desses aços. Na década de 60, com o surgimento do hidrocessamento, reatores começaram a ser construídos utilizando o aço 2,25Cr-1Mo na condição normalizado e revenido [1].

Os aços da família Cr-Mo apresentam elevada resistência a fluência e a corrosão, além de boa tenacidade, quando comparados aos aços carbono. Por isso, são amplamente utilizados nas indústrias petroquímicas, principalmente no processo de hidrotreatamento, HDT, de frações do petróleo. Nesse processo, a temperatura de operação fica na faixa de 370 °C a 650 °C, submetendo assim o aço a uma condição crítica de fluência, de grafitação e de ataque pelo hidrogênio, o que torna inviável a utilização de aços comuns [2].

O HDT é um processo que tem como objetivo a remoção dos elementos e compostos contaminantes, geralmente a base de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados, do petróleo. Esse processo aumenta a qualidade de variados produtos do petróleo, como gasolina, diesel e nafta [3]. Esse processo utiliza vasos de pressão de grandes dimensões, como mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Reator de hidrotreatamento de petróleo [4].

A composição química desses aços varia com o propósito de sua utilização. Porém, considerando a sua aplicação na indústria petroquímica, para contornar o problema da oxidação se utiliza uma porcentagem de Cr entre 0,5 a 12%, o que também confere ganho de ductilidade e resistência à grafitação. Já a porcentagem de Mo varia entre 0,5 e 1%, que confere um aumento de resistência à fluência, devido ao seu efeito estabilizador dos carbeto; que evita a ocorrência de grafitação [5,6]. A resistência à fluência propiciada pela adição de Cr e Mo e a maior resistência à oxidação pela adição de Cr, torna mais vantajosa a utilização dos aços da família CrMo em relação aos aços ao carbono [7].

A evolução do aço Cr-Mo é o aço Cr-Mo-V que possui teor significativo de vanádio, um forte formador de carbeto. A adição de vanádio possibilita aumento da dureza e a tensão de ruptura sob tração a frio. Como o vanádio possui maior afinidade com o C do que o Cr e o Mo, permite que o Mo esteja em solução sólida, o que resulta em um maior endurecimento da matriz e consequentemente maior resistência a quente desse aço. O teor de vanádio é limitado até 0,25%, já que a partir daí o mesmo causa o aumento da susceptibilidade à formação de trincas de reaquecimento [5].

Os carbeto de vanádio diminuem a susceptibilidade ao ataque pelo hidrogênio e aumentam a resistência à fluência. Esses são geralmente na forma de MC, e se encontram finamente dispersos na matriz. Outra característica desses carbeto é que

eles aumentam a capacidade de aprisionamento do hidrogênio, limitando assim a difusividade do mesmo pela matriz ferrítica [5].

O aumento de resistência desses aços é decorrente de dois tipos de mecanismos: o endurecimento por solução sólida pelo C, Mo e Cr; e o endurecimento por precipitação de carbeto. Esses mecanismos estão associados diretamente com a temperatura de serviço e o tempo de exposição. O endurecimento por solução sólida é predominante a baixas temperaturas e tempos menores de exposição, já que não há grande formação de precipitados. Com a temperatura aumentando, ocorre a precipitação de carbeto, que dificultam a movimentação de discordâncias [6]. Esse efeito dos carbeto diminui com o seu coalescimento, e mesmo sendo mais estáveis, contribuem menos na resistência do material [8]. A altas temperaturas e tempos longos os precipitados coalescem e crescem fazendo com que o aço perca resistência mecânica, inviabilizando a sua utilização [9].

A Figura 2 mostra os mecanismos de endurecimento contribuindo para a resistência a fluência em função do tempo. Os tratamentos térmicos de partida podem influenciar as propriedades do aço. O revenimento, por exemplo, é um fator influenciador importante no grau de endurecimento por dos aços da família Cr-Mo. No aço normalizado e revenido, inicialmente o endurecimento por precipitação contribui mais para o mecanismos de resistência a fluência do que no aço apenas normalizado [10].

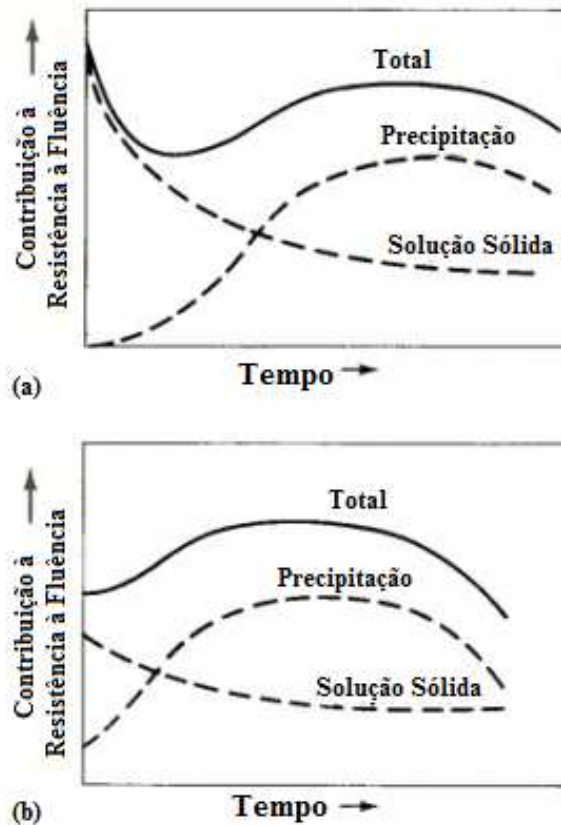


Figura 2 - Variação da resistência a fluência com as contribuições de mecanismos de endurecimento para aços (a) normalizado (b) normalizado e revenido. Adaptado de [6]

2.2. Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V

Até o início da década de 80, o material de base normalmente utilizado para a construção de reatores de hidroprocessamento para refinarias era o aço 2,25Cr-1Mo. Porém, com a possibilidade de utilização de combustíveis sintéticos no processo, houve um aumento na temperatura e na pressão de funcionamento, fazendo-se necessário a utilização de reatores maiores e mais pesados, o que tornaria mais caro a sua fabricação e mais difícil o seu manuseio [11]. Para solucionar essa questão, no início da década de 90 desenvolveu-se o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, que apresentava alta resistência, maior tenacidade e maior resistência ao ataque pelo hidrogênio. Além disso, pôde resolver tanto o problema de redução de espessura do reator, quanto à questão de trabalhar a altas temperaturas [11, 12]. Também foi mostrado mais tarde que o vanádio melhora a resistência ao fenômeno de decoesão, através de uma eficiente captura e alta solubilidade do hidrogênio no metal de base [12].

A nova geração de aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui inúmeras vantagens em relação aos aços convencionais da família Cr-Mo [11]:

- Maior resistência à tração a temperatura ambiente e a temperatura de serviço;
- Maiores pressões máxima admissível de projeto;
- Maiores pressões parciais de H_2 admissível e máxima temperatura conforme curva de Nelson.

Além disso, esses aços oferecem melhores propriedades a temperaturas mais elevadas e uma maior resistência a [11]:

- fragilização ao revenido na faixa de temperatura de serviço;
- fragilização pelo hidrogênio;
- ataque pelo hidrogênio a temperatura elevada;
- decoesão pelo hidrogênio entre a zona de fusão e o revestimento.

Apesar de toda a sua vantagem, o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é conhecido por sua maior restrição de utilização em relação ao aço 2,25Cr-1Mo. Em particular, a operação de soldagem é crítica, visto que a tenacidade do metal de solda é muito reduzida após a soldagem, e por outro lado essa região é muito sensível à trinca por reaquecimento, que acontece com a re-precipitação dos carbeto após o tratamento térmico de alívio de tensões [12].

2.2.1. Microestrutura

A bainita é um microconstituente metaestável que não é previsto no diagrama Fe-C. Sendo a bainita uma mistura das fases ferrita e cementita, também é dependente da partição por difusão do carbono como na formação da ferrita e da perlita. Além desse processo envolver a difusão do carbono, envolve também forças de cisalhamento análogas às observadas nas transformações martensíticas [13, 14].

Existem duas morfologias principais da bainita: a bainita superior, que se forma a uma faixa de temperatura logo abaixo da formação de perlita, e a bainita inferior, que se forma a temperaturas próximas a aquela da transformação martensítica [13].

A bainita superior é formada por agulhas finas de ferrita. Geralmente essas agulhas se formam de maneira a ficarem paralelas e em mesma orientação cristalográfica. A bainita inferior é muito semelhante à superior, porém, nessa microestrutura, a cementita se precipita tanto entre as agulhas de ferrita, quanto dentro

dessas agulhas. Isso acontece porque a difusão de carbono, em temperaturas menores, é reduzida e o mesmo não consegue segregar totalmente para a austenita adjacente, ocorrendo assim a sua precipitação na ferrita [14].

Os carbeto precipitados na bainita inferior possuem granulometria mais fina do que aqueles que precipitam na bainita superior, visto que a temperaturas mais baixas a difusão do carbono é mais lenta, o que dificulta o crescimento e o coalescimento dos carbeto. Isso faz com que a bainita inferior tenha maior tenacidade em relação a bainita superior, já que as partículas de cementita mais grossas da bainita superior facilitam o aparecimento de trincas [14].

Segundo Bhadeshia *et al.*[15], o aço 2,25Cr-1Mo usualmente tem uma microestrutura bainítica superior, mas pode conter quantidades substanciais de ferrita, especialmente em componentes grandes que tenham sido resfriados lentamente a partir de temperatura de austenitização. Essa variação de microestrutura relacionada a taxa de resfriamento pode ser observada através do diagrama de resfriamento contínuo (CCT) dos aço 2,25Cr-1Mo exposta na Figura 3 [7].

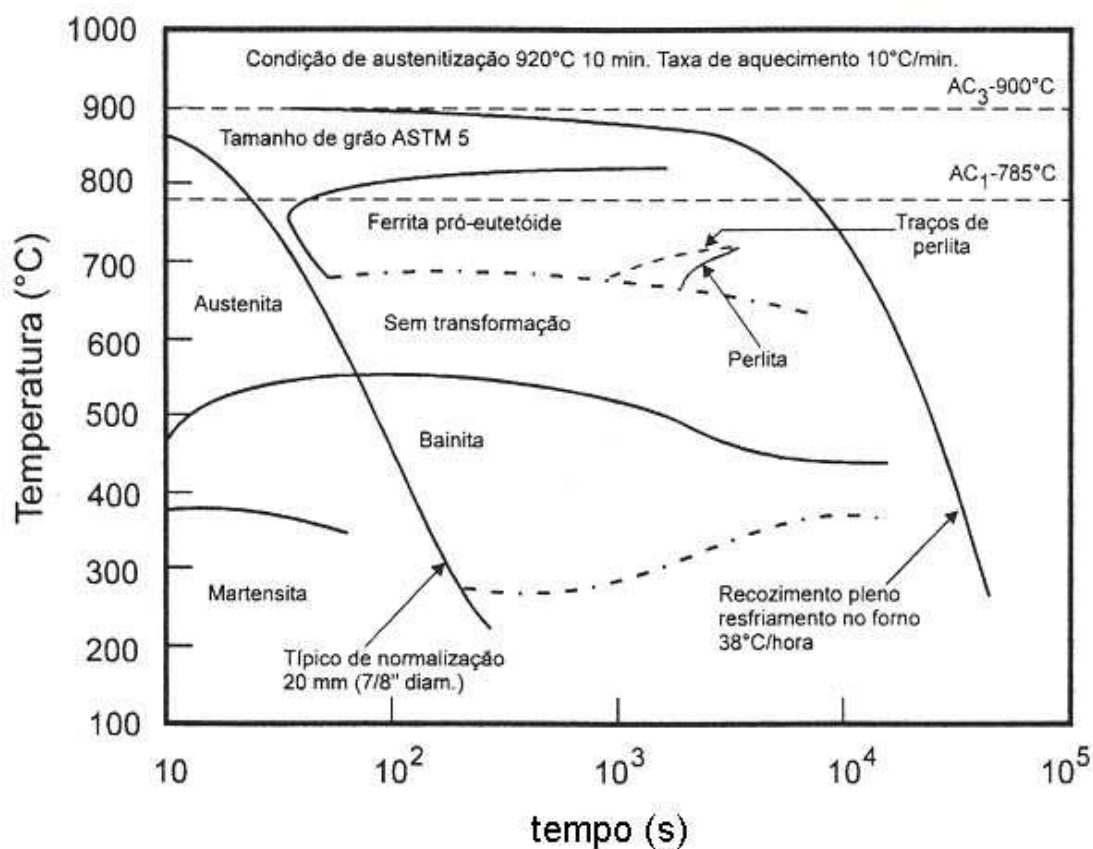


Figura 3 – Diagrama de resfriamento contínuo (CCT) para o aço 2,25Cr-1Mo [7].

Vasos de pressão feitos em aço 2,25Cr-1Mo em geral, usados em HDT, possuem grandes espessuras, e assim necessita-se, em termos de microestrutura, de um comprometimento entre a resistência mecânica e a capacidade do material de formar carbeto estáveis e competitivos, no intervalo de tempo em que sem encontra em serviço. A transformação dos carbeto em outros é lenta, sendo assim o material estável a altas temperaturas. Os carbeto, além disso, também aumentam a resistência do aço contra o ataque pelo hidrogênio. A microestrutura que resulta desse processo é responsável por conferir boa parte das propriedades mecânicas [16].

2.3. Evolução microestrutural dos aços Cr-Mo

Existem diferentes precipitados presentes nos aços da família Cr-Mo, que diferem em composição química, estrutura cristalina e sua distribuição na matriz. Esses precipitados, geralmente, na maior parte de sua vida útil e nas condições de partida do equipamento, são metaestáveis e, com isso, podem mudar de morfologia e composição química quando expostos a longos períodos de tempo a altas temperaturas [5,7].

Os carbeto encontrados nos aços Cr-Mo são: Carbeto- ϵ , MC, M_2C , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e M_6C . Em geral esses precipitados ocorrem a partir de um tratamento de envelhecimento. Sendo assim, no presente trabalho, a evolução microestrutural não se torna parte importante a ser avaliada, já que será estudada apenas a junta soldada do aço como recebido.

2.4. Soldagem dos aços Cr-Mo

O processo de soldagem por fusão consiste da união de dois metais, chamados de metal de base (MB), pela fusão dos mesmos e com depósito de material fundido ou não [6, 16]. Esse material fundido pode ser oriundo da utilização um metal de adição (MA) com composição química semelhante ao MB.

Em uma junta soldada pode-se perceber diferentes zonas e regiões que são associadas a diferentes ciclos térmicos. Por estarem sendo elevadas a um gradiente de temperaturas, essas regiões apresentam diferentes microestruturas [16].

A Figura 4 mostra de forma simplificada as diferentes regiões resultantes de diferentes ciclos térmicos. A região compreendida entre a temperatura de pico (T_p) e a temperatura de fusão (T_f) é chamada de zona de fusão (ZF), onde se encontra o metal

de solda (MS), já na região dentre a T_f e a temperatura crítica (T_c) localiza-se a zona afetada pelo calor (ZAC) e a partir de temperaturas abaixo da T_c observa-se a região do metal de base (MB) [6].

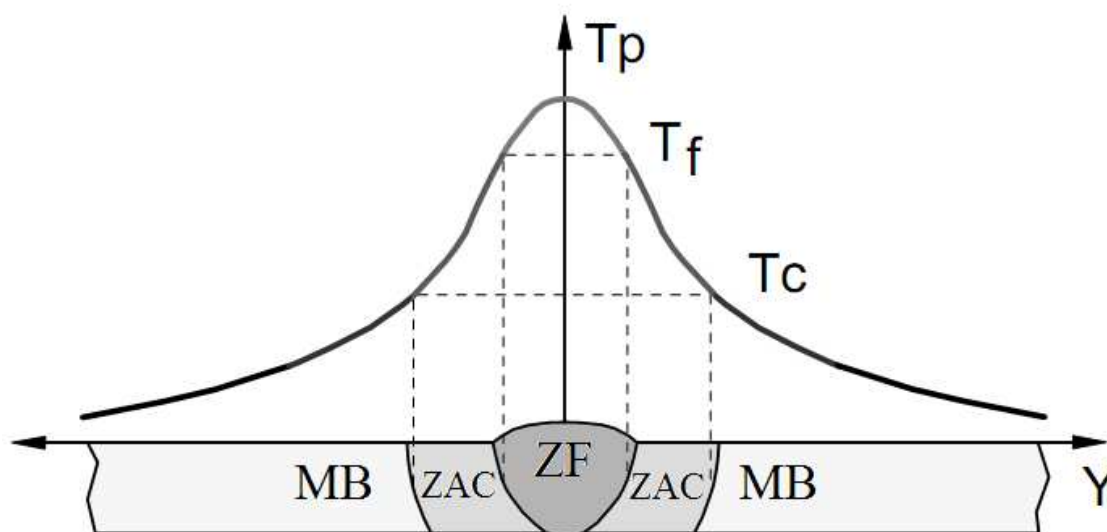


Figura 4 – Esquema das diferentes regiões associadas aos diferentes ciclos térmicos.
Adaptado de [6].

A quantidade e o tipo dos microconstituintes de determinada região determina as propriedades mecânicas da mesma. Assim é necessário controlar de forma adequada os fatores que influenciam a formação desses microconstituintes, durante e após a soldagem. Existem fatores relacionados aos consumíveis, que estão intimamente ligados a composição química do arame e do fluxo. Já outros fatores, estão relacionados com o processo de soldagem, podendo ser controlados pelo soldador, como no caso do ciclo térmico de soldagem. Além disso, existem os fatores que são inerentes ao projeto, como as dimensões do componente a ser soldado, principalmente a sua espessura, tipo dos materiais, a posição de soldagem e outros [16, 17].

Durante o ciclo normal de soldagem ou durante um tratamento térmico ou até mesmo durante o serviço a altas temperaturas, pode ocorrer uma formação de microestrutura inadequada no metal de solda. Isso, somado a possíveis ocorrências de processos de fragilização, como a fragilização pelo hidrogênio, pode resultar na queda da tenacidade do metal de solda [16]. Um fator que pode influenciar de maneira efetiva na tenacidade do metal de solda é a restrição mecânica imposta durante a soldagem. Segundo a literatura, quanto maior o grau de restrição imposto à junta soldada, maior é a tenacidade à fratura [17].

A soldagem de aços contendo cromo, geralmente envolve o pré-aquecimento, e para soldagem multipasse deve-se arrefecer até certa temperatura (temperatura de interpasse) antes do próximo passe seja aplicado. Todos os metais de solda têm que passar por tratamento de pós-soldagem a fim de alcançar a dureza aceitável [18]. Na Figura 5 a seguir, o ciclo térmico de soldagem dos aços Cr-Mo é esquematizado.

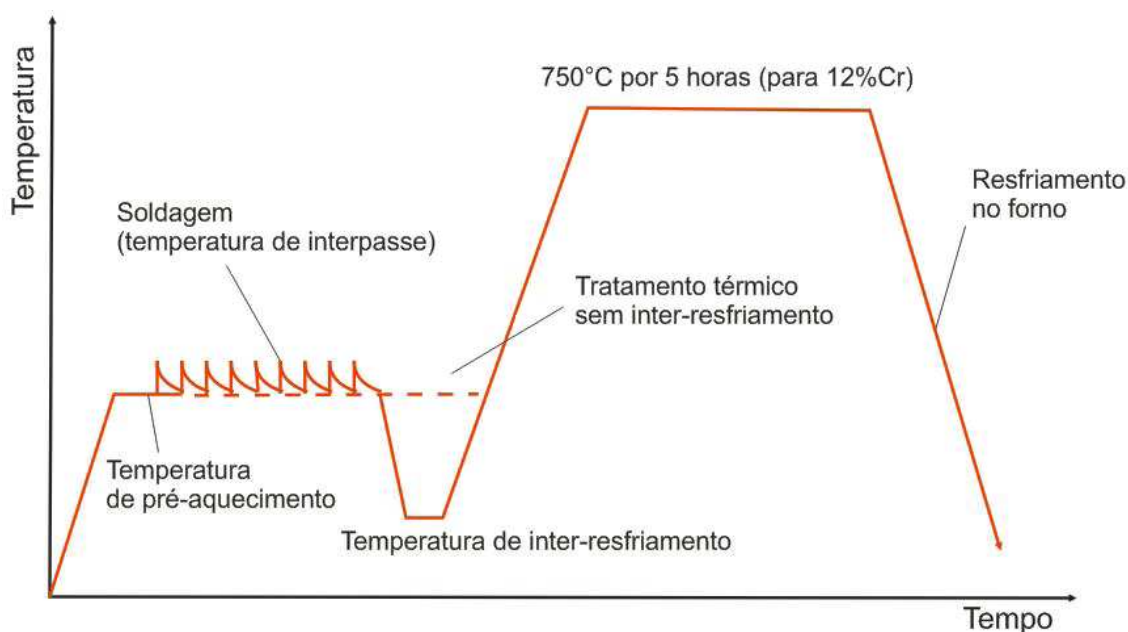


Figura 5 – Esquema do ciclo térmico para processo de soldagem do aço Cr-Mo. [19]
Adaptado de [18].

O tratamento térmico de pós-soldagem mais utilizado é o de alívio de tensões, que tem como função eliminar as tensões residuais na junta soldada. Geralmente, esse tratamento térmico é indicado para soldas de componentes de grande espessura. Essa redução das tensões residuais aperfeiçoa as condições gerais da junta, já que permite a presença de defeitos maiores para uma determinada solicitação [17].

A microestrutura dos aços ferríticos Cr-Mo é muito susceptível aos tratamentos térmicos, que são frequentemente explorados para desenvolver precipitados de carbeto com requerida morfologia e distribuição para proporcionar um endurecimento por precipitação. No entanto, devido a sua estrutura metaestável e sua morfologia, os precipitados são conhecidos por submeter-se a grandes mudanças durante os tratamentos termomecânicos, como o processo de soldagem, ou durante prolongado envelhecimento, resultando na deterioração nas propriedades da solda [20].

O MB consiste de uma mistura de bainita e martensita; com precipitados dispersos. Ocasionalmente, é possível observar placas de bainita dentro da fase

martensita. Essa martensita é proveniente da fase austenítica e que durante o resfriamento se tornou martensita. A microestrutura da ZAC se distingue tanto do metal de solda quanto do metal de base, por variações de tamanho de grão e pelo tipo e extensão dos precipitados secundários [20]. Segundo resultados de *Al-Mazrouee et al.* [20], foi mostrado que a microscopia de transmissão da ZAC, quando comparado com as do metal de solda e do metal de base, revelou as diferenças na morfologia e distribuição dos precipitados secundários. A heterogeneidade da ZAC é resultado de um complexo ciclo térmico a que esta região está sujeita durante o processo de soldagem, sendo assim, no aço 2,25Cr-1Mo apresenta três diferentes subzonas: bainítica de grãos grosseiros; bainítica de grãos finos; e região intercrítica [16].

Já a região do metal de solda apresenta após o tratamento térmico de pós-soldagem uma microestrutura martensítica marcada pela presença de grãos colunares e grandes pacotes de ripas. Quando a soldagem é realizada em multipasses, esses grãos estarão intercalados por regiões com grãos finos e poliédricos de martensita, provenientes do tratamento térmico dos passes subsequentes [19].

Os processos soldagem mais utilizados para a fabricação dos pesados reatores de aço Cr-Mo-V são a soldagem por arco submerso (*Submerged Arc Welding* - SAW) e a soldagem a arco com eletrodos revestidos (*Shielded Metal Arc Welding* – SMAW) [12].

O processo de soldagem por arco submerso pode ser um processo semi-automático, fornecendo um melhor controle de energia de soldagem quando comparado ao SMAW, isso influencia diretamente na formação da ZAC [16].

A escolha adequada do fluxo e dos parâmetros de soldagem deve ser realizada para minimizar o contato do hidrogênio com a solda, a fim de evitar a interação do mesmo com a junta, e por consequência os efeitos degradantes dessa interação.

2.5. Hidrogênio nos metais e ligas

O hidrogênio interage com as superfícies dos metais e ligas, sendo muito rápida a sua difusão para seu interior, superando a de qualquer outro átomo, substitucional ou intersticial. Ele possui baixa energia de ativação para a difusão, o que pode ser explicado pela sua massa pequena [21]. O hidrogênio se difunde para o interior da rede cristalina, interagindo com defeitos da mesma, e são aprisionados ou reagem quimicamente. Além disso, o hidrogênio promove transformações de fase e pode causar a diminuição da tenacidade e da resistência através do ataque pelo

hidrogênio e da fragilização. Ainda existem outros tipos de degradação induzido por hidrogênio, como a formação de lacunas e a formação de hidretos [6].

2.5.1. O hidrogênio na estrutura cristalina dos metais e ligas

O hidrogênio, na sua forma protônica, se difunde na rede cristalina e tende a se localizar nos sítios octaédricos da Austenita (ferro γ) e nos sítios tetraédricos da Ferrita (ferro α). Isso é demonstrado na Figura 6.

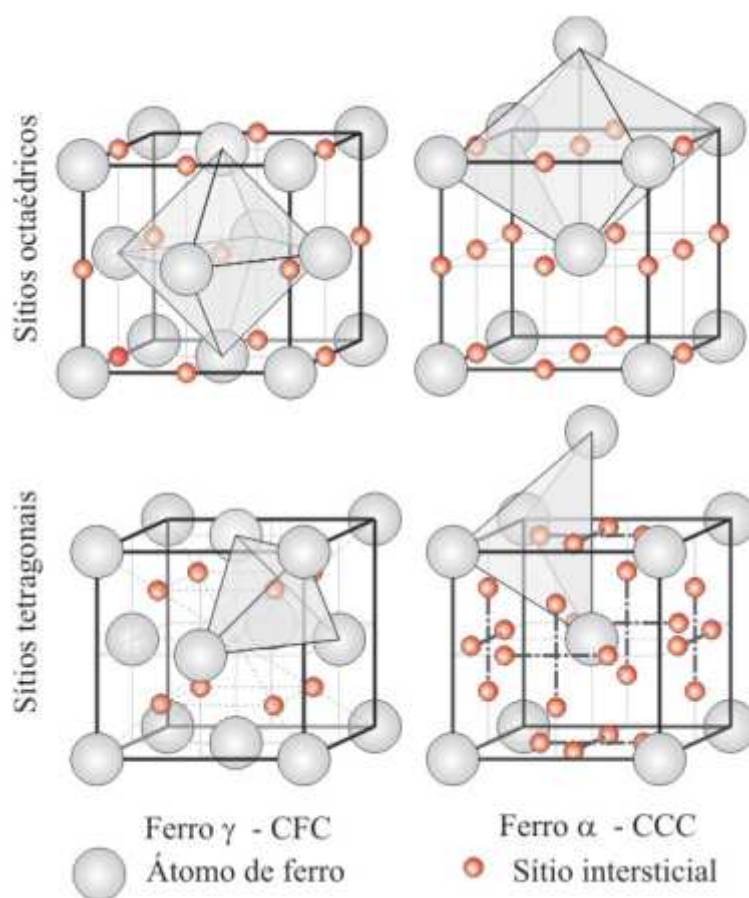


Figura 6 – Estruturas cristalinas de face centrada e de corpo centrado com sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio. Adaptado de [5].

Pode-se perceber que o raio do maior interstício na estrutura cristalina ccc, que é tetraédrica, equivale ao menor interstício na estrutura cfc. Logo, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita. Contudo, dado que a distância entre os sítios intersticiais na estrutura ccc é geralmente menor do que na estrutura cfc, faz com que a difusão do hidrogênio seja mais fácil na rede cúbica de corpo centrado do que na cúbica de face centrada [21].

Estando dentro do metal, o hidrogênio se difunde através de saltos intersticiais e interage com a matriz, ocupando sítios intersticiais. Por meio desse mecanismo, o hidrogênio tende a segregar-se em locais onde há maiores concentrações de tensões na microestrutura, como: lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, interfaces, ou seja, de maneira geral, onde existem maior quantidade de defeitos [22].

2.5.2. Interação Hidrogênio-Metal

No primeiro momento, o hidrogênio interage com a superfície do metal através da interface metal-meio. O modo como ele entrará nessa interface pode ser por um processo corrosivo, como no caso do H_2S , com desprendimento de hidrogênio; ou uma via direta por redução de hidrogênio através de potencial catódico imposto, problema recorrente na proteção catódica; ou o meio possuir uma pressão parcial de hidrogênio gasoso.

Depois que o hidrogênio chega na interface metal-meio, o processo de dissolução do hidrogênio pode ser descrito em quatro etapas: adsorção física, adsorção química, penetração pela superfície e difusão [23].

Na Figura 7, pode-se perceber claramente as etapas de dissolução do hidrogênio a partir da fase gasosa.

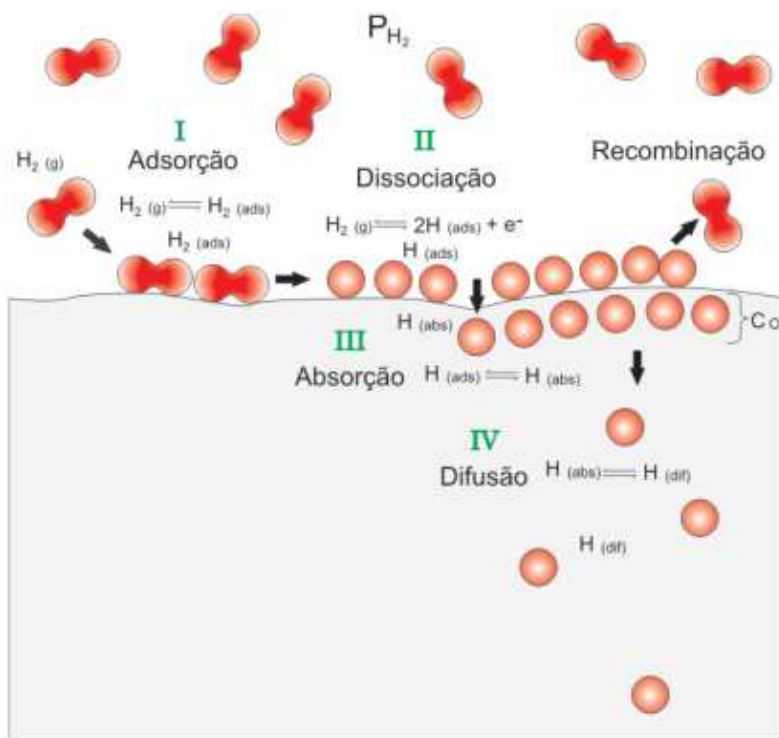


Figura 7 – Etapas da dissolução do hidrogênio no metal. Adaptado de [5].

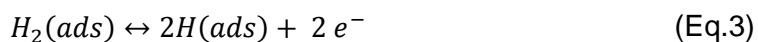
Em um primeiro momento, a molécula de gás é adsorvida na superfície do metal, onde então ocorre a dissociação da molécula de hidrogênio em átomos adsorvidos. Após essa etapa, esses átomos penetram através da superfície onde estavam adsorvidos e por fim se difundem para o interior da rede cristalina.

Na etapa onde o hidrogênio está dissociado e adsorvido na superfície do metal pode também, ao invés de penetrar no metal através da superfície, se recombinar com outros átomos de hidrogênio adsorvidos e voltar à fase original, como molécula. Com isso o processo de entrada dos átomos de hidrogênio no metal é controlado pela reação de recombinação na interface metal-meio.

A reação global do processo de dissolução do hidrogênio, onde $H_2(g)$ é o hidrogênio gasoso e $H(dif)$ é o hidrogênio difusível, pode ser expressa por:



A primeira reação que deve ocorrer para o início do processo de dissolução do hidrogênio no metal é a de adsorção, seguida da reação de dissociação:



Camadas de óxido e outras impurezas que estejam na superfície do material podem atrapalhar tanto a adsorção do hidrogênio quanto a penetração para o interior do metal. Com isso, após a reação de dissociação, o átomo ainda deve se direcionar para locais onde não há barreiras que impeçam sua penetração na rede e então se difunda. As reações a seguir são aquelas que ocorrem na penetração e na difusão do hidrogênio:



2.5.3. Difusividade do hidrogênio em metais e ligas

O hidrogênio após ser absorvido, se difunde através do metal, sendo a força motriz para esse fenômeno o gradiente de potencial químico existente na matriz, ou

seja, ele irá de região de maior potencial químico para regiões de menor potencial químico. De toda forma, ainda existem outros fatores que podem afetar a difusão do hidrogênio na matriz: gradiente de estados de tensões internas, temperatura ou presença de um potencial elétrico, entre outros.

Caso a dissolução de hidrogênio seja controlada pela difusão, o hidrogênio irá se difundir pela rede cristalina respeitando a primeira Lei de Fick [5]:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde D é o coeficiente de difusão do átomo de hidrogênio, C é a concentração de hidrogênio e X é um parâmetro distância ou posição.

Já o coeficiente de difusão, pode ser determinado por:

$$D = D_0 \times \text{EXP} \left(-\frac{E_0}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde D_0 é o coeficiente intrínseco de difusão do hidrogênio, E_0 é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta do meio.

No estado transiente, a concentração e a distância até a superfície muda com o tempo, e com isso a primeira lei de Fick já não é mais válida. Assim, para essa etapa se aplica a segunda lei de Fick para poder seguir o comportamento espacial e temporal da concentração do hidrogênio [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

2.6. Efeito do Hidrogênio nos aços

O hidrogênio é um elemento extremamente deletério para os aços e para os aços da família Cr-Mo isso não é diferente. Nesse presente trabalho o aço estudado tem aplicação em processos de hidrotreatamento, onde se encontra exposto a certa concentração de hidrogênio. Como visto anteriormente, o hidrogênio entra na rede cristalina e migra para regiões de grande concentração de tensões, geralmente tratativas, o que diminui a resistência do material [24].

Os principais problemas causados pelo hidrogênio nos aços da família Cr-Mo são: a fragilização por hidrogênio, que ocorre a baixas temperaturas, numa faixa que vai desde a temperatura ambiente até cerca de 150 °C [1]; e ao ataque pelo hidrogênio, que ocorre na faixa de temperatura mais alta, entre 350 °C e 500 °C. A Figura 8 mostra um diagrama relacionando esses efeitos do hidrogênio de acordo com a temperatura para os aços ferríticos.

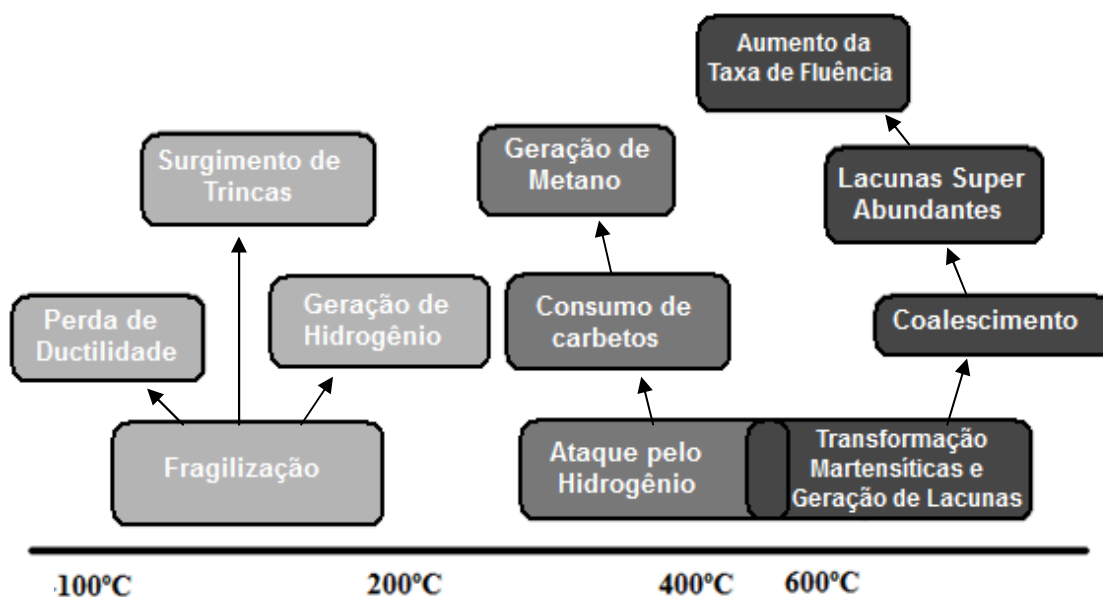


Figura 8 – Diagrama esquemático dos efeitos do hidrogênio de acordo com a temperatura nos aços ferríticos. Adaptado de [7].

2.6.1. Fragilização pelo hidrogênio

O processo de fragilização pelo hidrogênio acontece em atmosfera onde há produção de hidrogênio, que é o caso dos equipamentos de hidrotreatamento. A faixa de temperatura em que esse fenômeno deletério decorre vai da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C. Nessas temperaturas, o hidrogênio se difunde através de sítios intersticiais da rede cristalina, ocasionando perdas de resistência, ductilidade e alterando as propriedades de soldabilidade do material [25].

A absorção de hidrogênio pode gerar perda da ductilidade e causar prematuramente uma falha catastrófica quando há aplicação de uma carga. Nesse contexto, o material apresenta um tipo de fratura frágil. O material tem uma diminuição na tenacidade e pode mudar a morfologia da fratura. Isto se agrava a temperaturas próximas da temperatura ambiente e a condições de baixa deformação [5].

Para a fragilização ocorrer não é necessário que o hidrogênio atinja o limite de solubilidade. Sendo assim, em baixas concentrações de hidrogênio o material já apresenta riscos [6]. O hidrogênio enfraquece as ligações entre os átomos propiciando a nucleação de trincas que podem propagar e fraturar o componente. Por não ser de fácil visualização, esse fenômeno pode originar uma falha catastrófica.

Um problema que em soldagem é muito discutido é o trincamento por hidrogênio. Na soldagem de um material com baixo limite de escoamento, o hidrogênio na atmosfera pode ser absorvido pela poça de fusão, ser incorporado à solda, e então, se difundir para dentro da junta soldada. Uma vez dentro do material, esse hidrogênio pode se recombinar e formar hidrogênio molecular em lugares específicos da microestrutura. Esse hidrogênio molecular pode gerar pressões altíssimas nesses locais, aumentando a tensão na rede e dando origem a trincas. Após a formação das trincas, átomos de hidrogênio podem se localizar na extremidade da mesma, facilitando interconexões entre as microtrincas, favorecendo o crescimento e propagação de trincas catastróficas. Esse fenômeno também ocorre em tubulações de aço de baixo limite de escoamento, utilizados para transporte de produtos que contém H_2S .

Para contornar esse fenômeno, é indicado fazer um tratamento térmico a altas temperaturas, com o intuito de difundir e liberar o hidrogênio para a atmosfera. Isso se torna difícil quando empregado em grandes componentes, visto que a diminuição da concentração do hidrogênio aumenta com o quadrado da espessura. Assim para grandes componentes, o tempo de tratamento térmico é bastante longo [26].

A susceptibilidade dos aços à fragilização pelo hidrogênio aumenta com o aumento na resistência mecânica do material. Assim, estruturas fabricadas com aço de alta resistência, são susceptíveis a falhar prematuramente em serviço, quando em ambientes contendo hidrogênio [5].

No aço Cr-Mo submetido às típicas condições dos reatores de hidrotreatamento, a fragilização pelo hidrogênio não apresenta problema, mas, durante as paradas, caso o resfriamento seja suficientemente rápido para não permitir a saída de todo o hidrogênio dissolvido na alta temperatura, pode ocorrer trincamento retardado pelo hidrogênio abaixo dos 150 °C [5].

2.6.2. Ataque pelo hidrogênio

O ataque por hidrogênio ocorre a temperaturas mais altas e em longos períodos de exposição ao hidrogênio, numa faixa entre 350 °C e 500 °C,

aproximadamente. Esse fenômeno compreende a formação de metano no interior dos aços como uma segunda fase, oriundo da reação química entre o hidrogênio e o carbono:



Para essa reação ocorrer é necessário que o hidrogênio gasoso se decomponha e os átomos de hidrogênio se difundam pela rede cristalina, para que então reajam com o carbono da matriz ferrítica.

O ataque pelo hidrogênio pode ser classificado segundo a região onde ocorre a reação no material, sendo perto da superfície ou não. No caso da reação química acontecer perto da superfície, esse ataque pelo hidrogênio pode ser chamado de descarburização superficial, caso contrário é chamado de descarburização interna [5].

Na descarburização superficial, o hidrogênio e o oxigênio presentes no meio, reagem com o carbono dissolvido na matriz, provocando uma região empobrecida em carbono, chamada de zona descarburizada, com perda de resistência e dureza e ganho em ductilidade. Essa zona aumenta em profundidade de acordo com a difusão, em direção a superfície, dos átomos de carbono. Com o intuito de manter o equilíbrio do sistema e compensar a perda de carbono sofrida na zona descarburizada, carbetos se dissociam e se dissolvem nessa região. Isso mostra que a velocidade do avanço da descarburização está relacionada diretamente com a estabilidade dos carbetos, e esses quando mais estáveis, se dissociam a temperaturas mais altas [7]. Pode-se perceber que esse processo é controlado pela difusão de carbono para o sentido da superfície.

Já na descarburização interna, Figura 9, o hidrogênio reage com o carbono da matriz, formando metano (CH_4), que fica aprisionado nos contornos de grão e vazios da rede. Esse processo é contínuo e o hidrogênio continua a se difundindo pela material e formando mais CH_4 . A pressão desse gás aumenta, fazendo os vazios crescerem de tamanho [27]. Esses vazios, ao crescerem, acabam conetando-se a outros e produzindo trincas. O teor de carbono na matriz cai, e para manter o equilíbrio do sistema carbetos iniciam a dissolução. Com o aumento do carbono na matriz há uma maior concentração de CH_4 formado [5, 7].

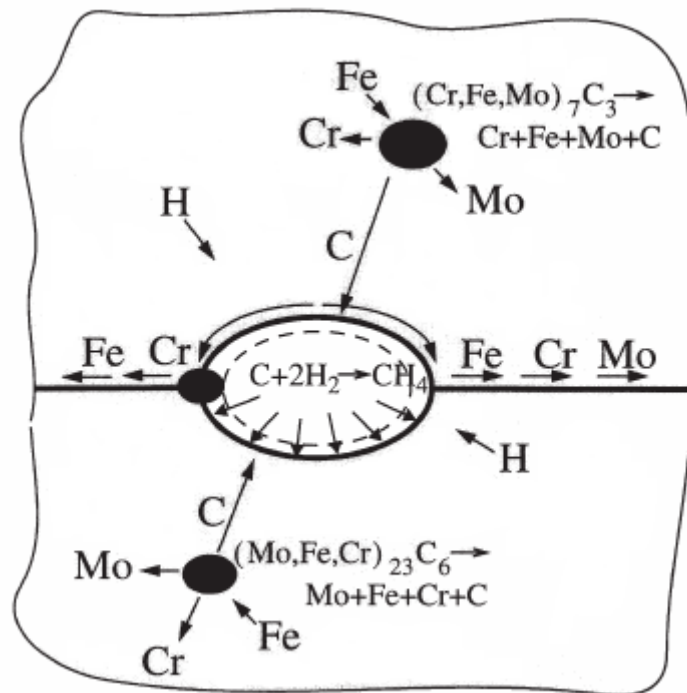


Figura 9 – Diagrama esquemático do fenômeno de ataque pelo hidrogênio [27].

O comportamento dos aços em meio com hidrogênio foi apresentado por Nelson através de um gráfico chamado de Curvas de Nelson (Figura 10), que delimitam, em função dos limites em temperatura e pressão parcial de hidrogênio, as regiões de exposição a risco de descarburização superficial e interna, para as ligas utilizadas na presença de hidrogênio.

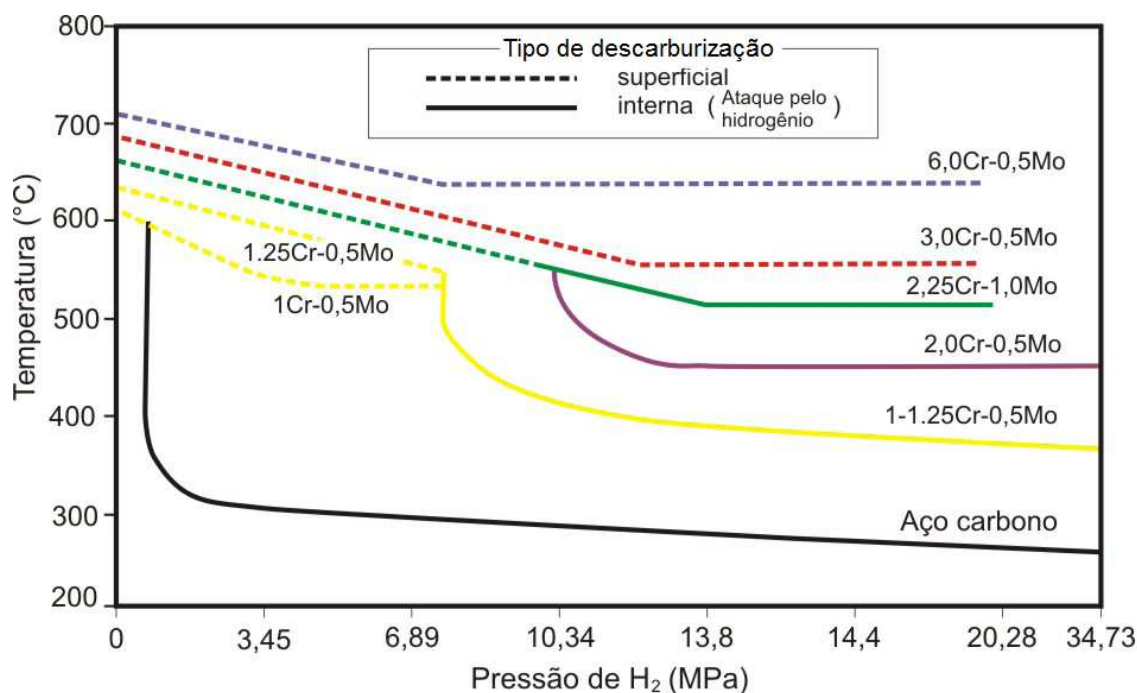


Figura 10 – Curvas de Nelson dos limites operacionais de temperaturas e pressão de hidrogênio para aços Cr-Mo. [5] adaptado de [28].

2.7. Mecânica da Fratura

As falhas, de modo geral, podem ser classificadas de dois tipos: Por deformação plástica (colapso plástico) e por fratura. Nas duas situações os defeitos contidos no material exercem papel preponderante. Os defeitos que influenciam a falha por escoamento se diferem dos que influenciam a falha por fratura, como por exemplo, defeitos macroscópicos, que em geral são trincas que comprometem a integridade estrutural do material [29].

Para analisar quão perigosos são os defeitos planares em determinado material é necessário o conhecimento da sua tenacidade à fratura, propriedade que diz respeito à resistência que o material possui à propagação de trincas. Informações sobre essa propriedade são obtidas utilizando os conceitos de mecânica da fratura. Esses conceitos são muito utilizados, já que a partir deles pode-se chegar a conclusões se é seguro trabalhar com determinado componente com trincas, sem que ele venha a falhar durante o serviço [30].

A mecânica de Fratura Elasto-plástica (MFEP) é uma técnica desenvolvida para o estudo da fratura em materiais que exibem considerável plasticidade na ponta

da trinca [31]. A figura 11 mostra as condições onde se aplica a MFEP, com a região de deformação plástica envolta pela região de deformação elástica.

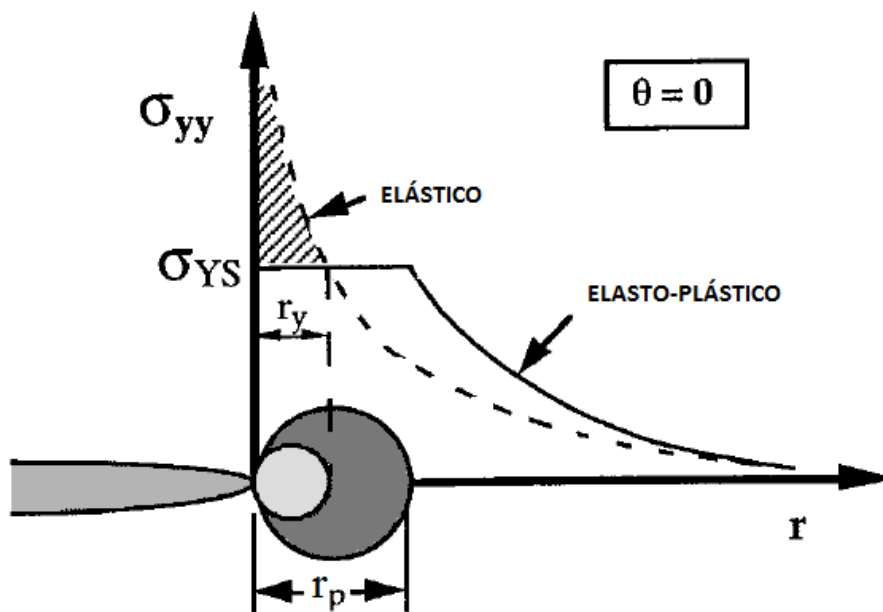


Figura 11 – Representação esquemática da zona elasto-plástica na ponta de uma trinca. Adaptado de [32].

Como o foco desse trabalho são os aços 2,25Cr-1Mo-0,25V, os quais possuem elevada resistência mecânica, será dada mais importância à mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP). Antes da fratura desses aços, normalmente ocorrem grandes deformações plásticas e crescimento estável da trinca. Os dois parâmetros mais importantes da Mecânica da Fratura Elasto-plástica são a Integral J e o CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) [29, 32]. A Integral J está relacionada com relações matemáticas referentes aos campos de tensão e deformação nas proximidades a ponta da trinca, e é expressa em termos de energia. Já o CTOD está relacionado ao nível de deformação na ponta da trinca, ou seja, a deformação plástica antes da fratura [32].

Numerosos fatores podem influenciar na tenacidade à fratura dos aços 2,25Cr-1Mo, como microestrutura, limite de resistência, taxa de resfriamento a partir da temperatura de austenitização, tamanho de grão da austenita prévia, práticas de fusão que influenciam a pureza do aço, entre outros. Processos de produção de aço que propiciam baixo teor de impurezas conferem relativos incrementos na tenacidade do mesmo. Geralmente, o metal de solda possui menor tenacidade à fratura do que a zona afetada pelo calor, que por sua vez apresenta menor tenacidade à fratura que o metal de base [16].

2.7.1. CTOD

Além da integral J, existe outro parâmetro muito importante na mecânica da fratura chamado de CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*). Esse parâmetro está relacionado com o embotamento na ponta da trinca. Wells [40] que primeiramente estudou sobre esse assunto, observou que uma medida da tenacidade do material poderia ser relacionada pelo deslocamento das superfícies da trinca (Figura 13) onde originalmente estava sua ponta, ou seja, que o grau de arredondamento da ponta da trinca era proporcional à tenacidade do material. O parâmetro CTOD admite que o início da fratura se dê quando a abertura da ponta da trinca atinge um determinado valor [29, 32].

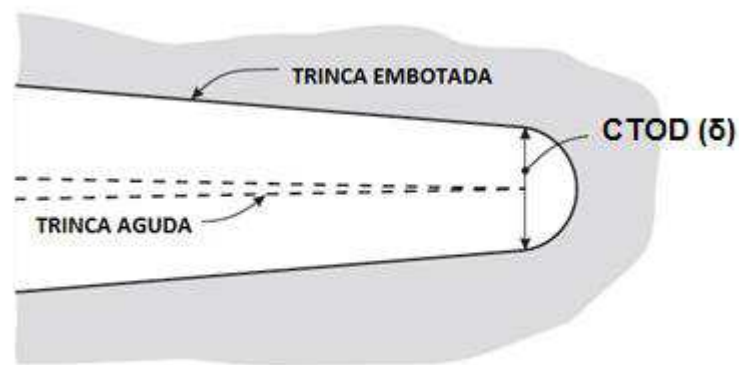


Figura 13 – Representação da abertura na ponta da trinca (CTOD) [29].

A partir do modelo proposto por Dugdale [41] para o tamanho da zona plástica na ponta da trinca, Goodier e Field [42] e Burdekin e Stone [43] obtiveram uma expressão mais precisa para a estimativa do parâmetro CTOD (δ) para o caso de uma chapa fina com trinca centralizada e a uma tensão remota [34]:

$$\delta = \frac{8\sigma_{YS}a}{\pi E} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi}{2} \frac{\sigma}{\sigma_{YS}} \right) \right] \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde,

σ_{YS} é o limite de escoamento;

E é o módulo de Young;

σ é a tensão aplicada.

Para tensões aplicadas muito menores do que o limite de escoamento do material ($\sigma \ll \sigma_{YS}$), ou seja, no regime elástico, a equação acima se reduz a [34]:

$$\delta = \frac{K_I^2}{E\sigma_{YS}} \quad (\text{Eq. 19})$$

O parâmetro de CTOD pode ser relacionado com a Integral J do modelo de *Dugdale* [40], a partir de uma equação obtida por *Rice e Rosengren* [36]:

$$J = m\sigma_{YS}\delta \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde m é uma constante adimensional dependente do estado fundamental de tensões, podendo variar de 1 a 3.

Para levar em conta o efeito do encruamento, na equação que relaciona J e o parâmetro de CTOD (δ), a tensão limite de escoamento é geralmente substituída por uma tensão de escoamento efetivo (σ_Y), média entre a tensão de escoamento (σ_{YS}) e o limite de resistência (σ_{TS}) [34].

O valor de CTOD pode ser obtido utilizando diferentes geometrias de corpos de prova, como corpos de prova compactos e de flexão.

De forma geral o parâmetro CTOD pode ser observado como a soma das componentes elástica e plástica:

$$\delta = \delta_{el} + \delta_{pl} \quad (\text{Eq. 21})$$

Uma das grandes preocupações com relação aos aços da família 2,25Cr-1Mo é quanto a seu comportamento a temperatura ambiente, já que as possibilidades de falhas são maiores nas situações de parada e partida dos reatores construídos com esse aço. Isso se deve a possível fragilização dos mesmos quando submetidos a longo período de tempo de exposição a elevadas temperaturas. Tendo em vista esse potencial problema, muitos trabalhos veem sendo desenvolvidos utilizando a técnica de CTOD de carga máxima (CTODm) com o objetivo de analisar a tenacidade à fratura desses aços a temperatura ambiente [34].

Resultados de CTODm para metal de base para o aço 2,25Cr-1Mo comumente encontrados na literatura variam entre 0,48 mm e 0,54 mm [43]. Para aços de alta resistência baixa liga do grau HT80, resultados de CTODm para o metal de base foram demonstrados por *Tuma et al.* [45] variando entre 0,52 mm e 0,62 mm. Já para o aço ISO 3183 X80M (API 5L X80), *Santos et al.* [46], em um trabalho de avaliação de tenacidade à fratura de uma junta soldada desse aço pelo processo de fricção, mostra que a média do valor de CTODm para o metal de base é de 0,43 mm. Em

outro trabalho, apresentado por *Castelluccio et al.* [47], são apresentados valores de CTODm em torno de 1,4 mm para o aço grau X65 usado em tubos offshore.

2.7.2. Ensaio Charpy

Ensaio que visa verificar a tendência de determinado metal ou liga de se comportar de maneira frágil. O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico que utiliza a aplicação de uma carga instantânea no corpo de prova, com uma energia necessária para fraturá-lo. Embora existam outros ensaios mais elaborados e representativos, o ensaio de impacto é muito usado devido a sua extrema simplicidade de aplicação e sua rapidez [48].

O ensaio Charpy, ou de impacto, utiliza um martelo pendular que desfere um golpe brusco sobre um corpo de prova padronizado com um entalhe, geralmente em forma de V ou U. O martelo é levado a uma certa altura, o que equivale a uma dada energia potencial. Nessa posição ele é liberado e começa a cair. Na trajetória do martelo é colocado o corpo de prova, que é golpeado na face contrária ao entalhe e se rompe, após o impacto do martelo. O martelo pendular após golpear o corpo de prova, sobe até uma certa altura com determinada energia final. A diferença entre a energia inicial e final do martelo pendular é o valor da energia absorvida pelo corpo de prova antes de fraturar [48].

O ensaio mede a energia necessária para a fratura de um corpo de prova, com entalhe, a cargas aplicadas com alta velocidade a uma determinada temperatura. Esse teste é utilizado para a obtenção da energia absorvida na fratura de materiais a certa temperatura e/ou para a obtenção da temperatura de transição dúctil-frágil.

Geralmente, após o ensaio e a análise dos corpos de prova fraturados, o material do qual o corpo de prova é feito pode ser classificado como dúctil ou frágil de acordo com a deformação e energia absorvida, em determinada temperatura. Caso o material apresente pequena deformação lateral e pouca energia absorvida antes da ruptura, a uma temperatura abaixo da faixa de temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, esteja no patamar inferior no gráfico de *energia absorvida x temperatura*, ele tende a ser classificado como frágil. Já se o material apresentar grande deformação lateral e grande energia absorvida antes da sua ruptura, a uma temperatura superior a faixa de temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, esteja no patamar superior no de *energia absorvida x temperatura*, a tendência é que ele seja classificado como dúctil.

Segundo a literatura, uma temperatura básica utilizada para ensaios de impacto Charpy para aços 2,25Cr-1Mo é a de -30 °C, já que essa é estabelecida na especificação técnica da Petrobras para a fabricação dos reatores de hidrocessamento [49].

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. *Material como recebido*

O material utilizado nesse trabalho consiste em uma junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V, fornecido pela empresa italiana EXTERRAN Belleli Energy CPE.

O material recebido estava em forma de chapa e possuía 935 mm de comprimento, 390 mm de largura e 115 mm de espessura, como na Figura 14.

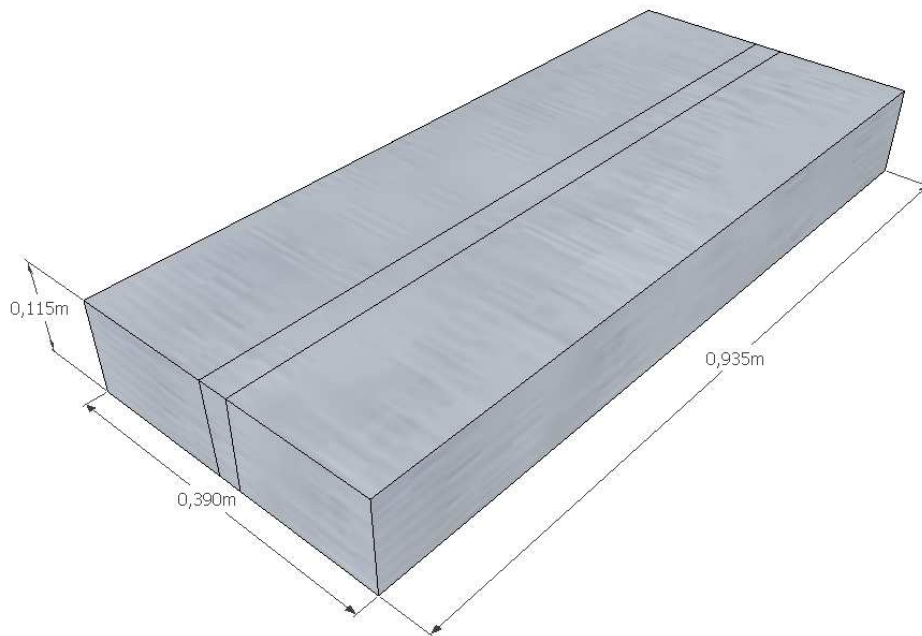


Figura 14 – Dimensões da junta soldada.

3.2. *Soldagem*

A soldagem das chapas foi feita pelo processo SAW TANDEM com aporte de calor de 24,23 kJ/cm. O cordão de solda se localizava ao longo do comprimento da chapa, como esquematizado na Figura 14.

3.3. Análise química

Foi realizada a análise química, pelo método de espectroscopia de emissão ótica, do material como recebido na empresa Tecmetal. A Tabela 1 mostra a composição química para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V e os resultados requeridos pelo Código ASME Case 2098 [50].

Tabela 1 – Resultados da análise química.

	Requerido pelo Case 2098	2,25Cr-1Mo-0,25V
C	0,11 / 0,15	0,135
S	0,010 max	0,005
P	0,015 max	0,0062
Si	0,10 max	0,08
Mn	0,30 / 0,60	0,50
Ni	0,25 max	0,12
Cr	2,00 / 2,50	2,70
Mo	0,90 / 1,10	1,10
V	0,25 / 0,35	0,264
Cu	0,20 max	0,141
Ti	0,030 max	0,0036
B	0,0020 max	<0,0005
Nb	0,07 max	0,014
Ca	0,015 max	0,0014

Foi verificado que o teor de cromo excedeu a especificação requerida pelo Código Asme Case 2098 [50].

3.4. Corte da junta soldada

O corte da junta soldada foi feito a frio pela empresa NUCLEP. Esse corte deu origem a blocos menores, viabilizando a extração dos corpos de prova por eletroerosão, a partir desses blocos menores.

Os cortes dos corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy e CTOD foram realizados utilizando a técnica de eletroerosão na empresa Eromill, para melhor precisão e acabamento. Os corpos de prova, tanto de CTOD quanto de Charpy, foram cortados no sentido transversal ao cordão de solda, com os entalhes paralelos ao cordão de solda.

3.5. Caracterização Microestrutural

Para melhor obtenção de informações sobre a microestrutura da junta soldada foi realizada a retirada das amostras de uma posição mais perto do topo da solda e outra mais a baixo, como mostrado na Figura 15.

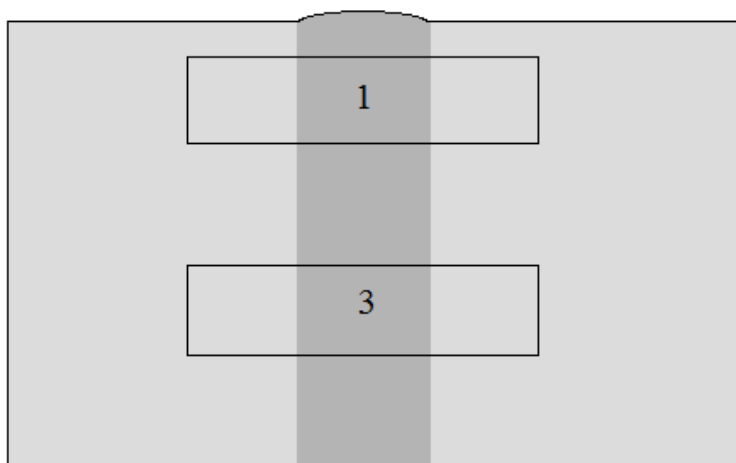


Figura 15 – Esquema do posicionamento das amostras na seção transversal da junta soldada, retiradas para a análise microestrutural.

As duas amostras foram então preparadas para a análise em microscópio ótico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As superfícies das amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 100, 220, 300, 400 e 600 mesh e polidas com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Logo após seu polimento a amostra foi atacada com Nital 2% por imersão durante aproximadamente 1 minuto.

Tanto a análise em MO quanto em MEV foram feitas apenas da região relativa ao metal de base. A análise em MO foi feita usando o microscópio ótico Olympus GX71. Já a análise em MEV foi feita utilizando o microscópio JEOL JSM-6460LV, o qual se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica no PEMM/COPPE-UFRJ.

3.6. Ensaio de Dureza

Para obter resultados de dureza para o metal de base foi realizado dureza e microdureza Vickers. As máquinas utilizadas para o ensaio de dureza e microdureza foram respectivamente INDENTEC modelo 8187 5LKV A/B e Zwick/Roell INDENTEC modelo ZHU M, como demonstradas nas Figuras 16 e 17.

Para a obtenção das indentações no ensaio de dureza foi utilizada a carga de 30 Kg em tempos de ensaio de 30 segundos cada. Já no ensaio de microdureza foi utilizado uma carga de 1 Kgf em tempos de 15 segundos.

Tanto para a microdureza quanto para a dureza Vickers foram utilizados 5 indentações na região do metal de base, e então calculado a média dos resultados para cada tipo de ensaio.



Figura 16 – Máquina para o ensaio de dureza, a qual se encontra no Laboratório de Propriedades Mecânicas no PEMM/COPPE-UFRJ.



Figura 17 – Máquina para o ensaio de microdureza, a qual se encontra no Laboratório de Propriedades Mecânicas no PEMM/COPPE-UFRJ.

3.7. Hidrogenação eletroquímica

Primeiramente foi feita a preparação superficial das amostras a serem hidrogenadas, visto que, as superfícies deveriam estar polidas de forma a não influenciar a adsorção do hidrogênio.

A hidrogenação se fez utilizando uma solução de 0,1M de NaOH como eletrólito e um fio de platina foi utilizado como anodo. Foi utilizada uma fonte de energia da marca ICEL Manaus modelo OS-5100, para a alimentação do sistema.

A amperagem utilizada variou entre 0,5 A e 0,73 A, a corrente contínua e a corrente alternada. O que equivale a uma densidade de corrente de aproximadamente 12 mA/cm², considerando as duas faces do corpo de prova de CTOD, e uma densidade de corrente de aproximadamente 38 mA/cm² para os corpos de prova de Charpy, considerando 3 faces do mesmo.

O carregamento dos corpos de prova foi realizado durante 7 dias. Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram hidrogenados a temperatura ambiente,

utilizando corrente contínua. Já os corpos de prova de CTOD, apenas 3 dos 4 corpos de prova de metal de base foram hidrogenados. Dois desses foram hidrogenados a temperatura ambiente, sendo um a corrente alternada e outra a corrente contínua. O outro corpo de prova foi hidrogenado, utilizando corrente contínua, a temperatura de 60 °C, com o auxílio de uma placa aquecedora da marca QUIMIS. Vale ressaltar que a hidrogenação dos corpos de prova de CTOD foi iniciada após a abertura da pré-trinca. Após a hidrogenação os corpos de prova foram lavados com água destilada e secados logo em seguida.

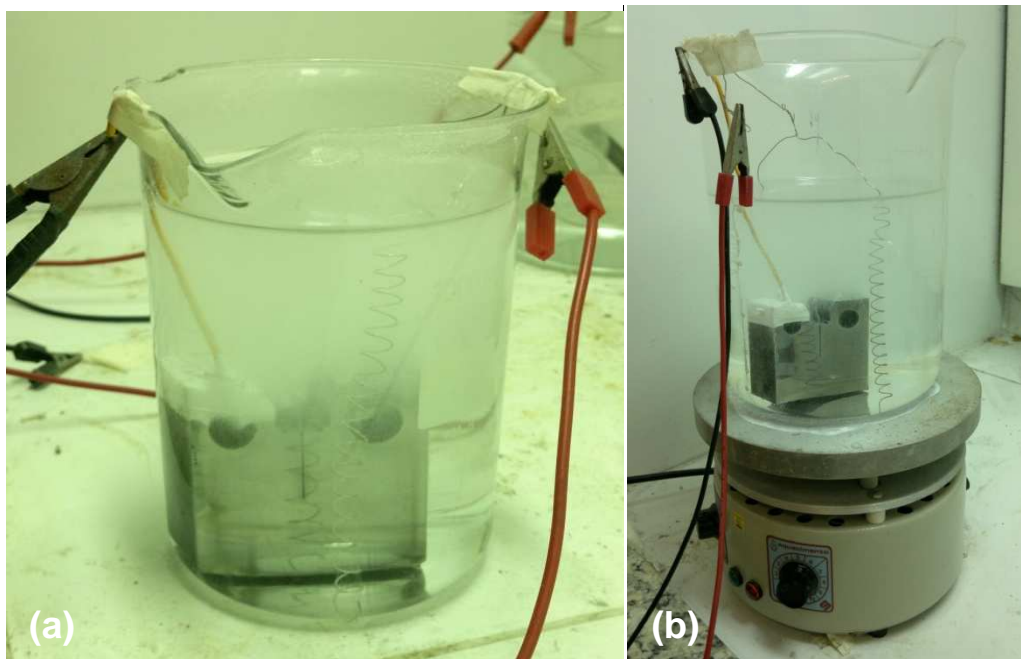


Figura 18 – Foto do sistema de hidrogenação de um dos corpos de prova compactos para o ensaio de CTOD (a) a temperatura ambiente e (b) a 60 °C.

3.8. Metodologia de abertura da pré-trinca de fadiga nos corpos de prova de CTOD

Segundo a Norma BS 7448-1 [51], para o ensaio de CTOD é necessário fazer a abertura da pré-trinca por fadiga do corpo de prova antes do teste.

O corpo de prova (Figura 19) utilizado no trabalho foi o de geometria compacta (C(T)) com espessura (B) de aproximadamente uma polegada (25 mm), altura (C) de 62,5 mm, largura de 60 mm e altura até a linha de carga de 50 mm.

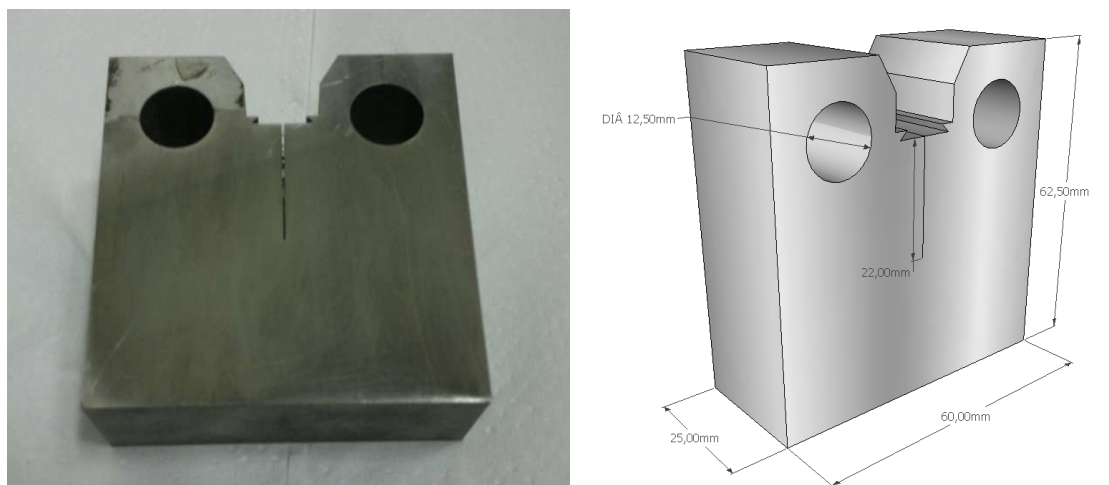


Figura 19 – Corpo de prova de CTOD de geometria compacta utilizado nesse trabalho.

O tamanho de a_0 deve estar entre $0,45W$ e $0,55W$, sendo assim, foram marcadas as duas faces do corpo de prova com um risco até onde seria o limite do tamanho da pré-trinca. No caso a marcação foi feita a 25 mm da base do corpo de prova.

Após isso, se fez necessário o cálculo da força máxima de abertura da trinca por fadiga, que segundo a norma BS 7448-1 [51] é definida por:

$$P_m = \frac{0,4Bb_0^2\sigma_y}{2W + a_0} \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde: B é a espessura do corpo de prova; b_0 é a diferença entre W e a_0 ; σ_y é o limite de elasticidade do aço; W é a altura até a linha de carga no corpo de prova, para o corpo de prova compacto; a_0 é o tamanho do entalhe.

Esse pré-trincamento foi realizado na servo-hidráulica da marca INSTRON modelo 1332.

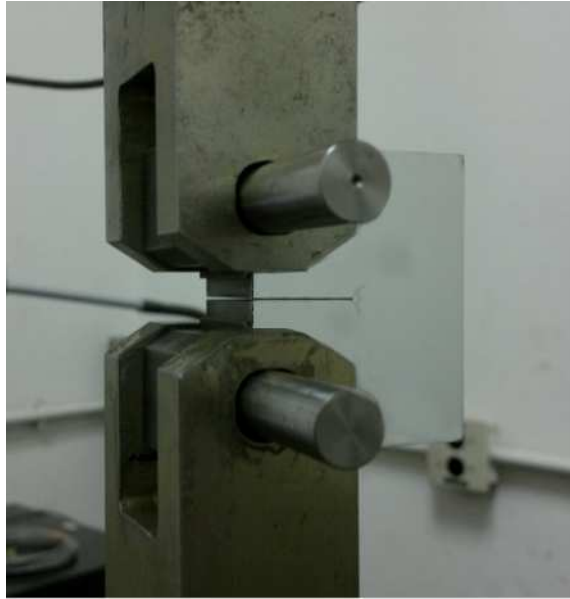


Figura 20 – Foto durante a abertura da pré-trinca por fadiga de um dos corpos de prova compacto.

3.9. *Ensaio de CTOD*

A realização do ensaio de CTOD se baseou na norma BS 7448-1 [51]. O teste foi realizado na mesma máquina onde foi realizada a pré-trinca dos corpos de prova. O ensaio foi à temperatura ambiente.

O aparato para realização do ensaio consiste em uma servo-hidráulica, conectada a um instrumentador INSTRON Structural Testing modelo 8400, para aplicação das cargas, conectado a um computador. Além de um extensômetro do tipo *clip gage*, da marca INSTRON modelo 2670-122 10 mm + 4 mm, para monitorar a abertura do corpo de prova, também conectado ao sistema de aquisição de dados que é conectado ao instrumentador e ao computador.

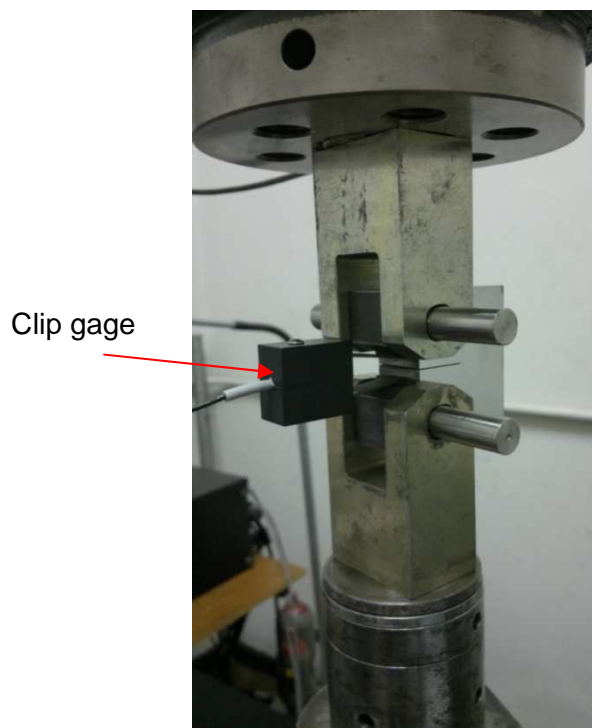


Figura 21 – Foto durante a realização do teste de CTOD de um corpo de prova compacto do MB.

Esse ensaio fornece o registro de toda a evolução do carregamento aplicado no corpo de prova com o decorrer do tempo, além de mostrar a abertura da boca da trinca acompanhada pelo *clip gage* e o deslocamento da linha de carregamento. A partir desses registros foi possível a obtenção de curvas de *carregamento x abertura na boca do entalhe CMOD*, como demonstrado na Figura 22.

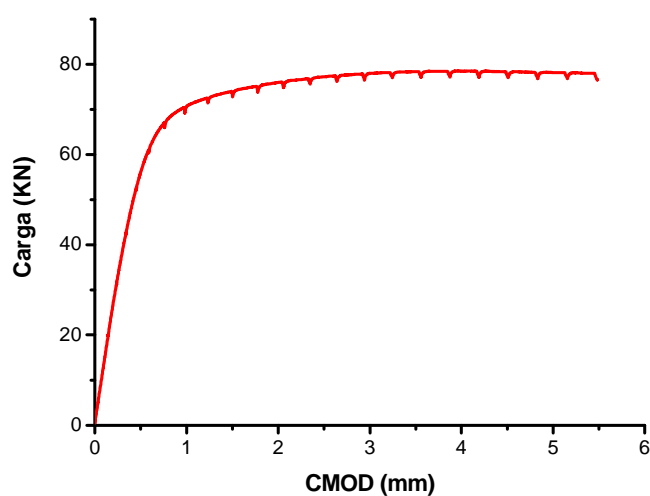


Figura 22 – Curva carregamento x abertura na boca do entalhe (*Crack Mouth Opening Displacement – CMOD*).

Devido à baixa difusibilidade do H_2 apresentada por esse aço, decidiu-se realizar o teste de CTOD em apenas os corpos de prova referentes ao metal de base. A solda e a zona termicamente afetada será assunto de trabalhos futuros.

E devido à alta tenacidade do material e ao grande deslocamento na linha de carga, não foi possível continuar a medição do CMOD logo após atingir a carregamento máximo, já que o clipe só trabalha até 5,5mm de abertura, e assim não foi possível trabalhar com o parâmetro J, para o metal de base. Sendo assim, esse parâmetro será abordado em trabalhos futuros, quando da utilização do metal de solda e da zona termicamente afetada.

3.9.1. Medição do a_0

Para a obtenção do parâmetro CTOD de cada ensaio é necessário obter o valor da a_0 como exigido pela norma BS 7448-1 [51], que diz ser necessária a obtenção de nove valores de comprimento da trinca. Porém, para a medição desses nove valores se faz necessário a fratura total do corpo de prova, utilizando nitrogênio líquido (Figura 23).

Antes de fraturar totalmente o corpo de prova, o mesmo foi levado ao forno a uma temperatura de 300 °C, durante 2 horas e 30 minutos, para a realização do chamado *Heat Tinting*, com o intuito de modificar a coloração da superfície do corpo de prova e então diferenciar o crescimento estável da trinca principal do restante da superfície de fratura. Geralmente essa região fica com uma coloração azulada.

Para fraturar totalmente o corpo de prova e evitar qualquer deformação plástica adicional, foi utilizado nitrogênio líquido, para seu resfriamento. O corpo de prova foi submerso em nitrogênio até que sua temperatura igualasse a temperatura do banho, para então o quebrar na servo-hidráulica monotonicamente.



Figura 23 – Imagem logo após a fratura total de um dos corpos de provas C(T) do MB.

Os valores para o cálculo de a_0 devem ser tomados, segundo a BS 7448-1 [51], respeitando uma distância da borda do corpo de prova relativo a 1% da espessura do corpo de prova, tanto de um lado quanto do outro, como demonstrado na figura 24.

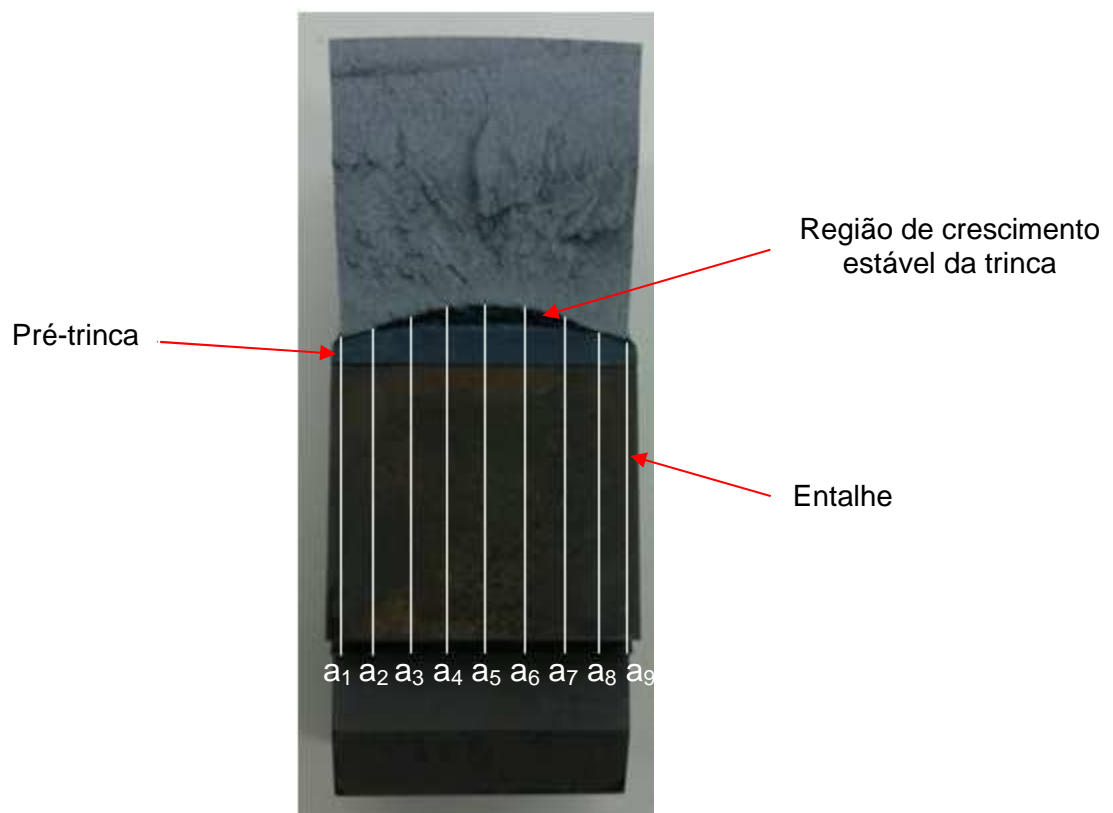


Figura 24 – Esquema da medição dos nove valores para o cálculo de a_0 .

Para a medição dessas nove medidas foi utilizado o projetor de perfis da marca Nikon modelo 6C (figura 25). Após a medição dos nove valores, a norma BS 7448-1 [51] determina que o valor de a_0 é igual a:

$$a_0 = \frac{\frac{a_1 + a_9}{2} + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + a_8}{8} \quad (\text{Eq. 23})$$



Figura 25 – Projetor de perfis, o qual se encontra no Laboratório de Propriedades Mecânicas no PEMM/COPPE-UFRJ.

3.9.2. Obtenção do valor de CTOD de carga máxima (δ_m)

Para a obtenção do parâmetro de tenacidade à fratura, $CTOD_m$ ou δ_m , é necessário conhecer os valores de limite de escoamento do aço (σ_{ys}) e o módulo de elasticidade (E). Além do valor da carga máxima aplicada (F), o valor da componente plástica do deslocamento da abertura do clip gage (V_p) e as medidas do corpo de prova.

Segundo a norma BS 7448-1 [51], para corpos de prova com geometria compacta (C(T)) deve-se primeiro calcular o valor de K_I :

$$K_I = \frac{F}{BW^{0,5}} \times f' \left(\frac{a_0}{W} \right) \quad (\text{Eq. 24})$$

Sabendo que:

$$f' \left(\frac{a_0}{W} \right) = \frac{\left(2 + \frac{a_0}{W} \right) \times \left(0,886 + 4,64 \frac{a_0}{W} - 13,32 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 + 14,72 \left(\frac{a_0}{W} \right)^3 - 5,6 \left(\frac{a_0}{W} \right)^4 \right)}{\left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1,5}} \quad (\text{Eq. 25})$$

O valor do parâmetro de CTOD para corpo de prova compacto, segundo a norma BS 7448 [51], é calculado da seguinte forma:

$$\delta = \frac{K^2(1 - \nu^2)}{2\sigma_{YS}E} + \frac{0,46(W - a_0)V_{pl}}{0,46W + 0,54a_0 + Z} \quad (\text{Eq. 26})$$

Onde,

ν : coeficiente de Poisson;

V_{pl} : componente plástica de abertura de trinca segundo Figura 26;

Z : $C-W$;

B : espessura do corpo de prova;

C : altura do corpo de prova;

W : Altura do corpo de prova onde é aplicada a carga.

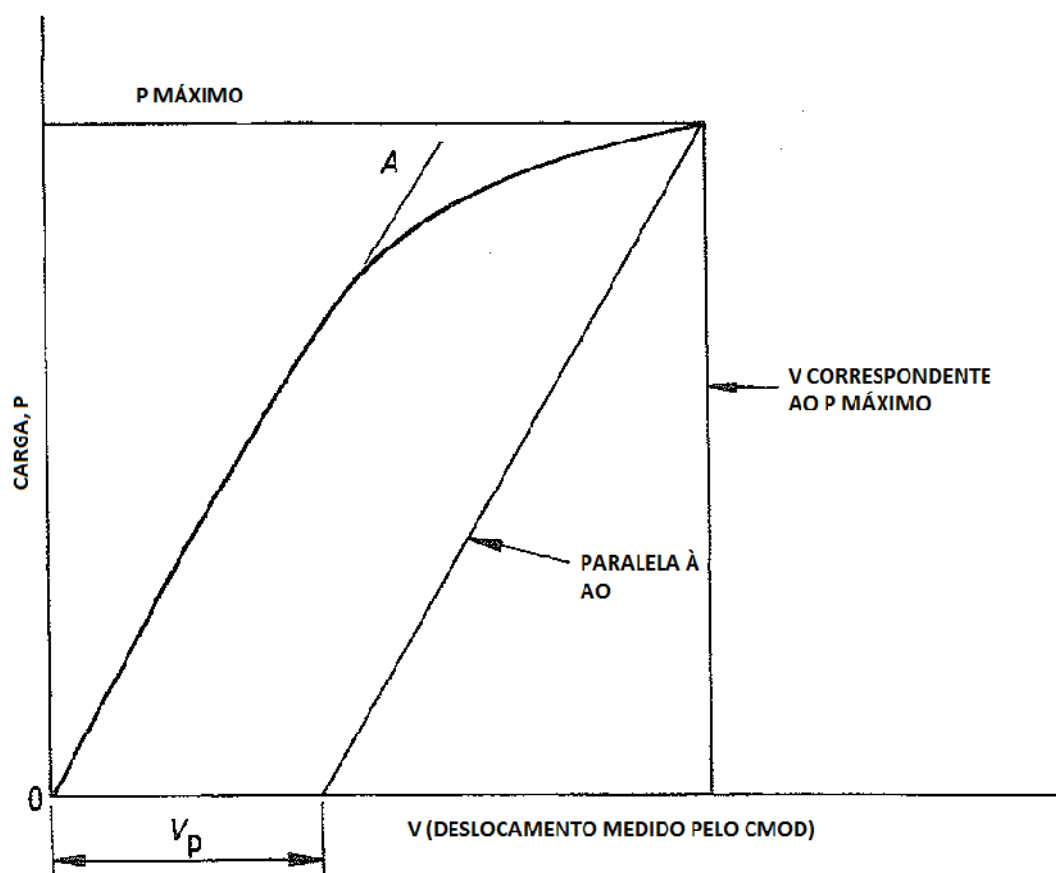


Figura 26 – Obtenção do V_{pl} a partir do gráfico Carga x CMOD. Adaptado de [32].

3.10. Ensaio de impacto Charpy

O ensaio foi baseado na norma ASTM E23 – 12c [52] e realizado na máquina de ensaio de impacto Charpy (Figura 27), marca LOSENHAUSEN, a qual se encontra no laboratório de aulas práticas e metalografia no PEMM/COPPE-UFRJ. Esse pêndulo pode apresentar resultados com variação de precisão, visto que não há comprovantes de calibração e pode estar não aferido corretamente.



Figura 27 – Máquina de ensaio de impacto Charpy a qual se encontra no laboratório de aulas práticas e metalografia no PEMM/COPPE-UFRJ.

Os ensaios foram realizados a temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o objetivo de obter a energia absorvida da junta soldada do aço em questão, na região do metal de base.

Devido à baixa difusibilidade do H_2 apresentada por esse aço, decidiu-se realizar o ensaio de impacto Charpy apenas nos corpos de prova referentes ao metal de base. A solda e a zona termicamente afetada serão assunto de trabalhos futuros.

3.11. *Análise fractográfica*

Foram efetuadas análises, observações e registros nas amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o modo de visualização com elétrons secundários, para auxiliar a caracterização das fraturas ocorridas nos corpos de prova de CTOD e Charpy ensaiados. As análises foram feitas através do MEV JEOL JSM 6460LV, o qual se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica no PEMM/COPPE-UFRJ.

Nos corpos de prova de CTOD, foram analisadas as seguintes regiões: região da pré-trinca e região de crescimento estável da trinca (durante o ensaio de CTOD). Já nos corpos de prova de Charpy, foi analisada toda a região de fratura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização microestrutural

Microscopia Ótica

A Figura 28 mostra a microestrutura do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V na condição como recebido. A microestrutura é composta de bainita e uma segunda fase que sugere ser martensita, além de grande quantidade de carbeto finamente dispersos no interior dos grãos.

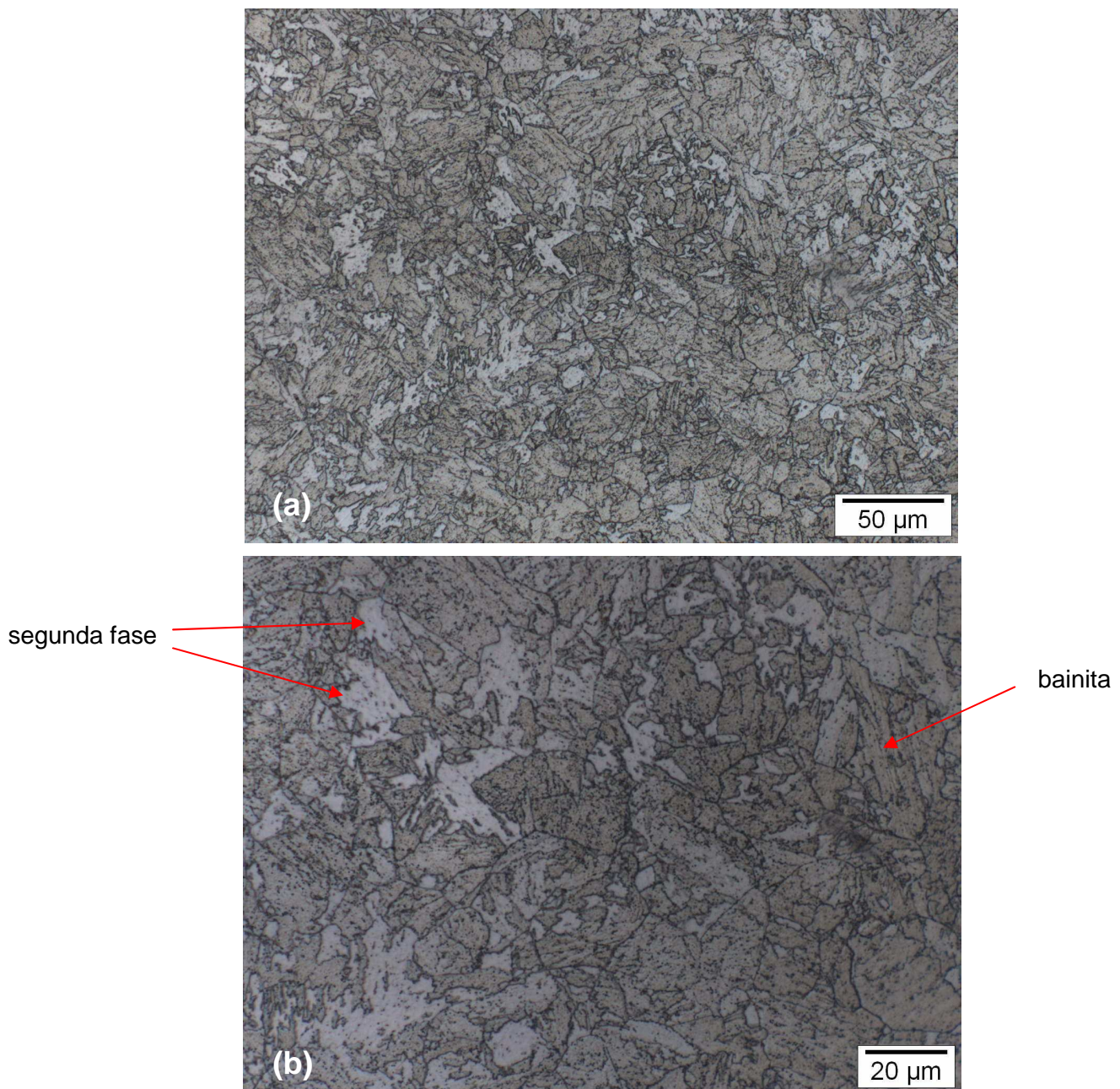


Figura 28 – Microscopia ótica do metal de base da amostra 3 do aço como recebido com (a) aumento de 500x e (b) 1000x.

Bhadeshia [53] apresenta um tipo de microestrutura composta de bainita e martensita, típica de um aço médio carbono, sendo fácil a diferenciação entre esses dois microconstituintes. Essa facilidade se deve ao fato de que a martensita, que não foi revenida, apresentar, após o ataque químico, uma coloração mais clara devido a ausência de precipitados de carbeto em seu interior. Ocasionalmente, é possível observar placas de bainita dentro da fase clara composta de martensita. Essa martensita é proveniente da fase austenítica e que durante o resfriamento se tornou martensita. A Figura 29, apresentada por Bhadeshia [53], indica as fases claras como relativas à martensita proveniente da austenita.

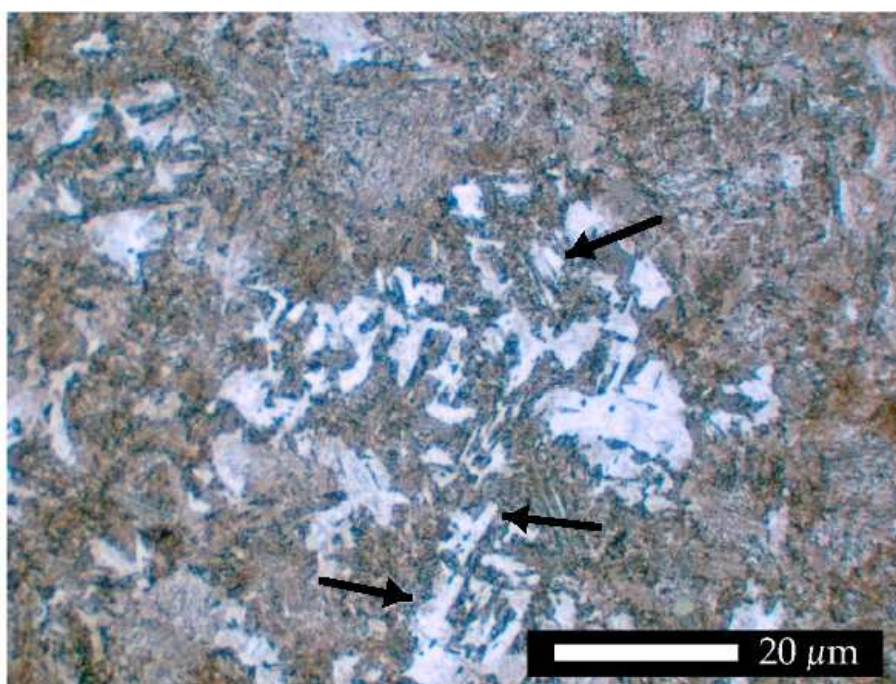


Figura 29 – Microestrutura misturada de bainita e martensita [53].

A micrografia apresentada por Bhadeshia evidencia semelhanças entre a apresentada nesse trabalho. Isso fortalece a suposição, feita acima, de que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui microestrutura bainítica e martensítica.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 30 apresenta as imagens realizadas a partir do MEV, utilizando elétrons secundários, do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V. Pode ser observada grande quantidade de precipitados dispersos nos contornos de grão e na região interna dos grãos.

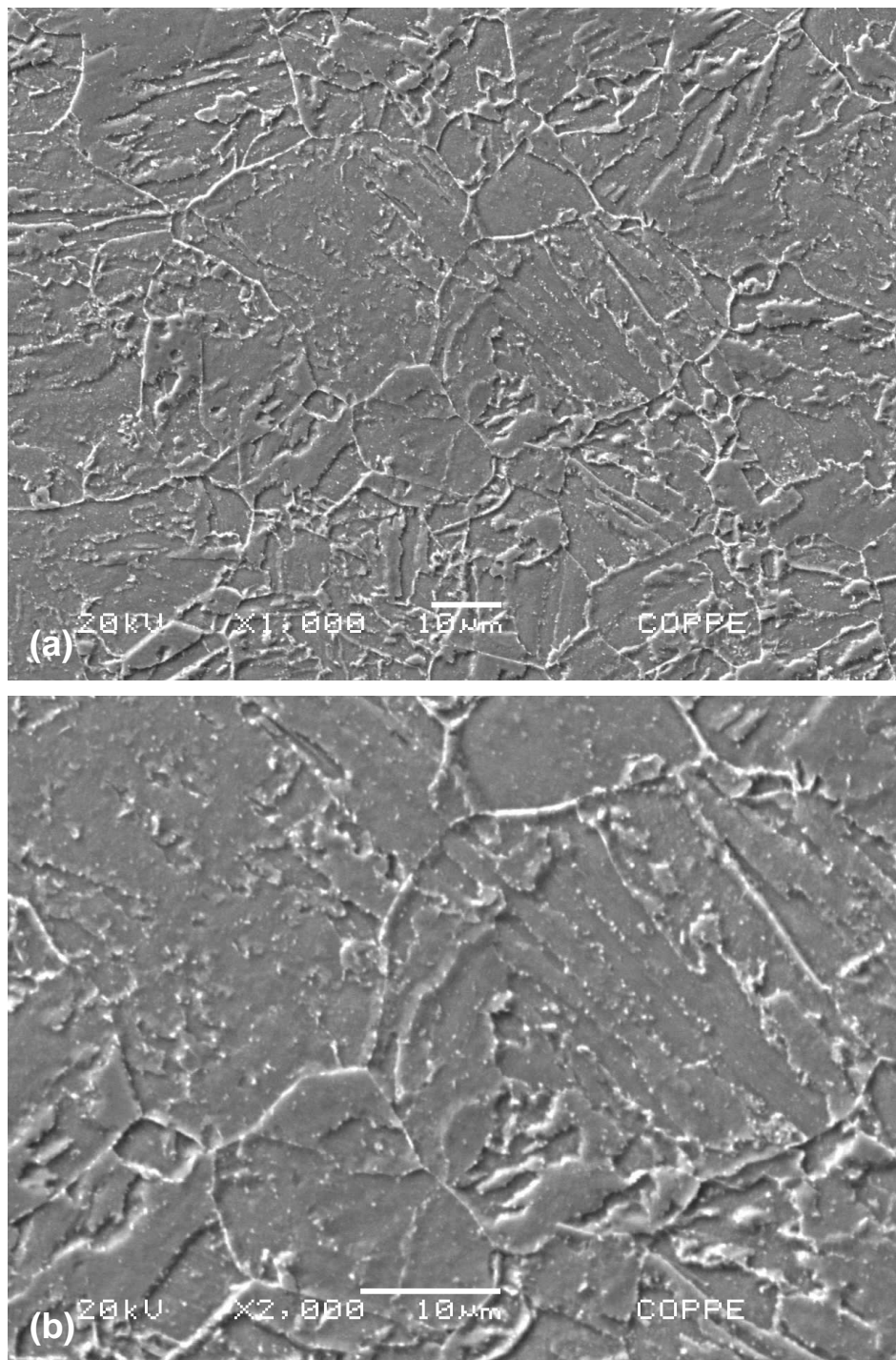


Figura 30 – MEV do metal de base da amostra 3 do aço como recebido com (a) aumento de 1000x e (b) 2000x.

4.2. Dureza e Microdureza

Os resultados obtidos para os ensaios de dureza Vickers e micro-dureza Vickers são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados de Dureza e Microdureza Vickers.

	Microdureza Vickers (HV)	Dureza Vickers (HV)
Aço 2,25Cr-1Mo-0,25V	241,7	209,2
Desvio Padrão (σ)	3,6	5,2

4.3. CTOD de carga máxima (δ_m)

As Figuras 31, 32, 33 e 34 apresentam os registros de carga-CMOD para os corpos de prova de geometria compacta sem as descargas parciais. As figuras representam, respectivamente, os corpos de provas listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Corpos de prova e seus parâmetros de hidrogenação.

Amostra	Condição	Corrente	Temperatura (°C)
MB01	Não hidrogenada	-----	-----
MB01 H	Hidrogenada (7 dias)	Alternada	25
MB02 H	Hidrogenada (7 dias)	Contínua	25
MB03 H	Hidrogenada (7 dias)	Contínua	60

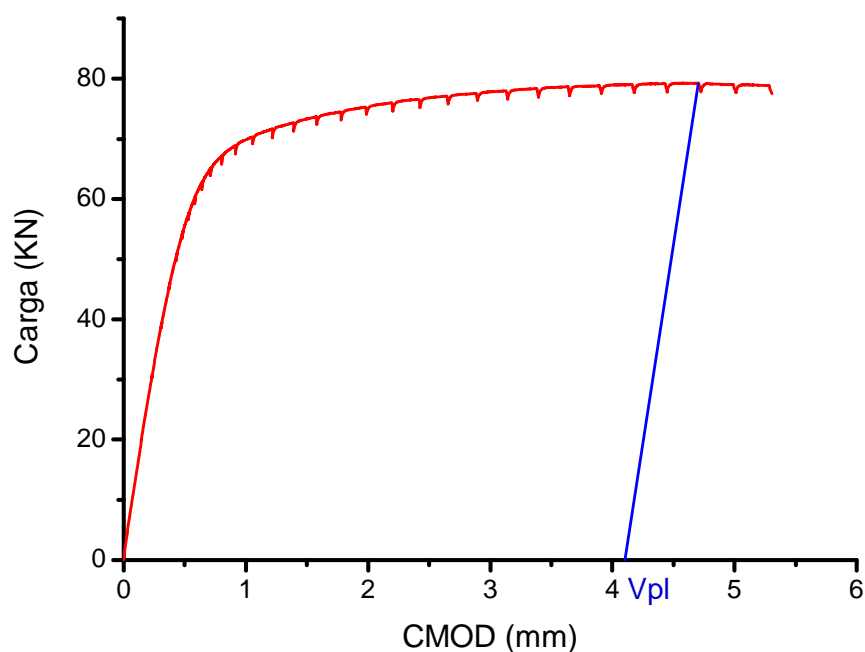


Figura 31 – Gráfico do registro carga-CMOD da amostra MB01, ilustrando Vpl usado para o cálculo do CTOD.

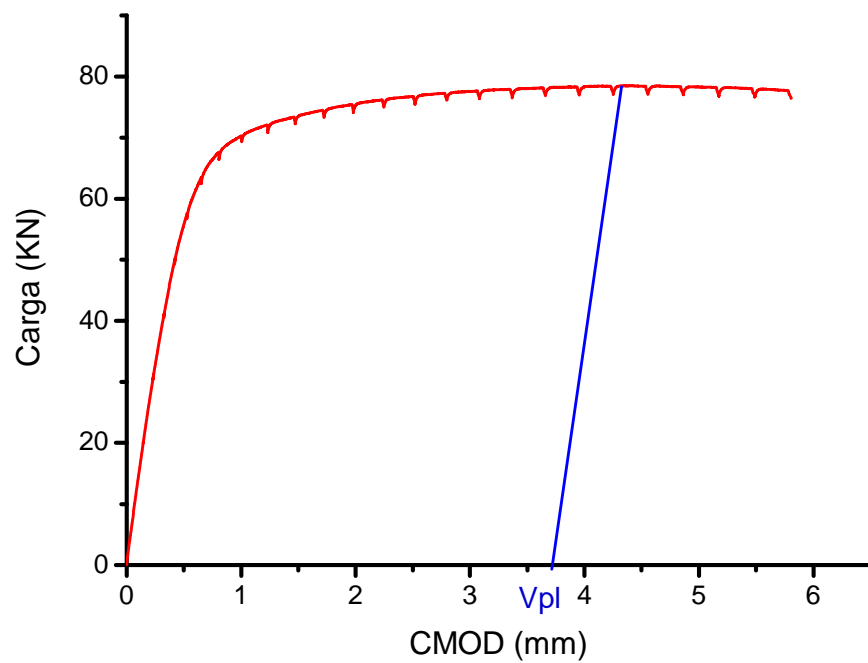


Figura 32 - Gráfico do registro carga-CMOD da amostra MB01 H, ilustrando V_{pl} usado para o cálculo do CTOD.

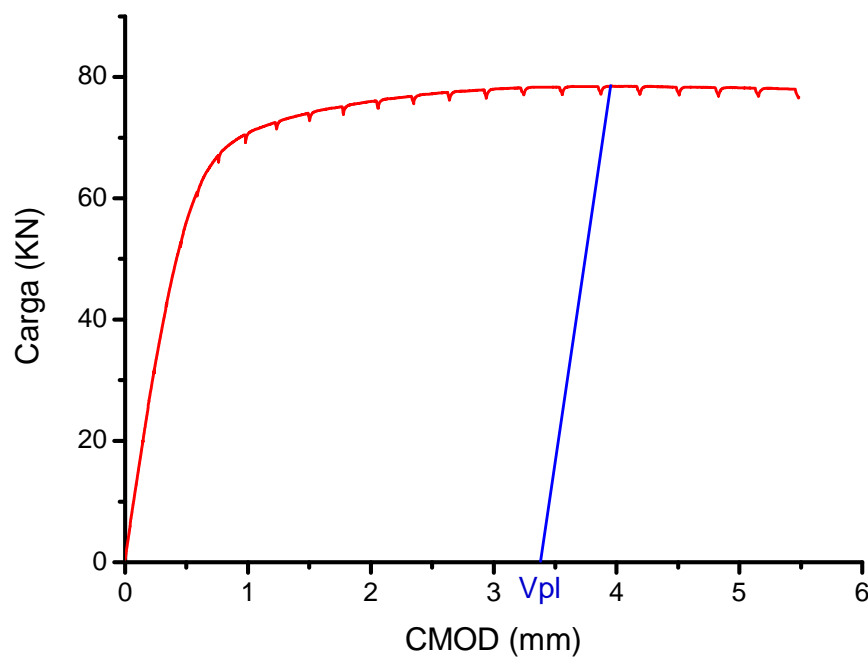


Figura 33 - Gráfico do registro carga-CMOD da amostra MB02 H, ilustrando V_{pl} usado para o cálculo do CTOD.

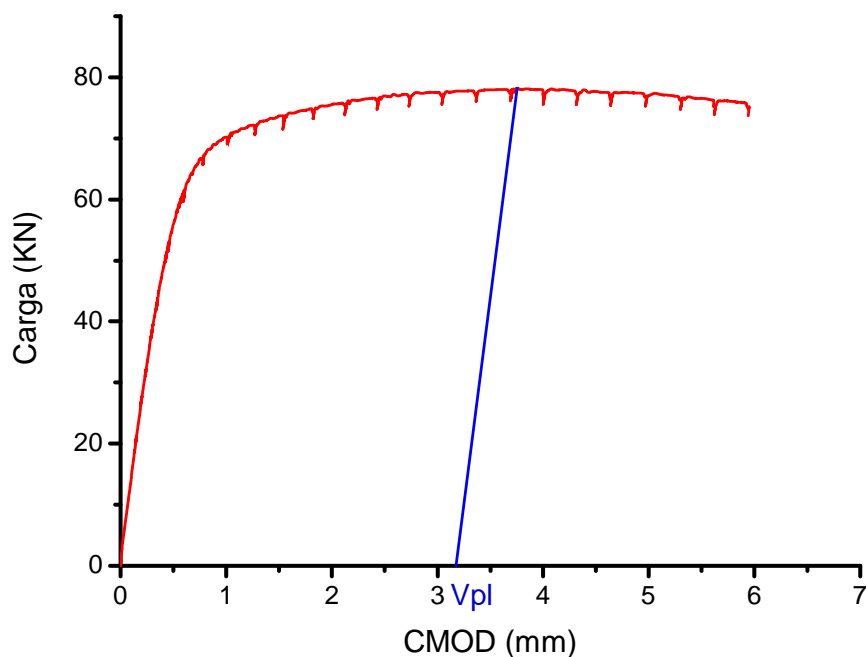


Figura 34 - Gráfico do registro carga-CMOD da amostra MB03 H, ilustrando V_{pl} usado para o cálculo do CTOD.

A Tabela 4 sintetiza os valores de carga máxima e de V_{pl} obtidos para cada ensaio de CTOD realizado nesse trabalho.

Tabela 4 – Valores da componente plástica de abertura da trinca e da Carga máxima obtida para o teste de CTOD para cada amostra.

Amostras	MB01	MB01 H	MB02 H	MB03 H
V_{pl} (mm)	4,10	3,71	3,38	3,17
$F_{máx}$ (kN)	79,32	78,50	78,54	78,23

Pode-se observar que a componente plástica de abertura da trinca (V_{pl}) encontrada nos corpos de prova hidrogenados é menor quando comparada ao corpo de prova que não foi hidrogenado. Considerando que a carga máxima não tem grande variação, essa queda do V_{pl} sugere uma perda de tenacidade à fratura do aço, visto que esse parâmetro influencia diretamente a componente plástica da tenacidade à fratura do aço. Atrrelado a isso, é possível perceber também que a carga máxima é atingida a um CMOD maior para o corpo de prova não hidrogenado, quando comparado aos hidrogenados com pré-trinca de comprimento similar. Isso pode ser considerado também como um outro indicativo de que a tenacidade desse corpo de

prova é maior, ou seja, que a tenacidade foi reduzida nos corpos de prova hidrogenados.

Além disso, comparando o Vpl das amostras hidrogenadas, pode-se perceber, para o corpo de prova hidrogenado a uma temperatura de 60 °C, que o Vpl apresenta menor valor que os outros hidrogenados a temperatura ambiente. Com isso, o valor do termo da tenacidade relativo à componente plástica tenderá a ser menor do que quando a hidrogenação é realizada a temperatura ambiente. Dessa forma, esse termo pode influenciar de maneira a obter menor valor de tenacidade do aço, quando da utilização de temperaturas superiores a ambiente para a hidrogenação do mesmo. Isso mostra que o carregamento do hidrogênio na amostra a temperatura mais alta foi mais efetivo. E por sua vez, isso pode ser explicado pelo fato de que o coeficiente de difusão do átomo de hidrogênio a temperatura de 60 °C é maior que o coeficiente de difusão do mesmo átomo a temperatura ambiente, como apresentado na Eq. 27.

$$D_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cong 1,2D_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \quad (\text{Eq. 27})$$

Para o cálculo do CTOD_m, como relatado anteriormente, é necessário a obtenção do a₀. E para a determinação do a₀ de cada corpo de prova foi necessário a obtenção de 9 medições para cada corpo de prova. Essas medidas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das 9 medições de extensão da trinca para cada corpo de prova de CTOD.

Extensão da trinca				
Amostra	MB01	MB01 H	MB02 H	MB03 H
a1	25,60	25,54	25,69	25,91
a2	26,11	26,34	26,15	26,04
a3	27,10	27,12	27,38	27,12
a4	28,12	28,02	28,11	28,51
a5	28,12	28,24	27,96	28,64
a6	27,86	28,12	28,05	28,40
a7	27,00	26,87	27,03	27,80
a8	26,08	26,20	26,10	26,78
a9	25,68	25,71	25,98	26,16

Com o resultado das 9 medições pôde-se determinar o a₀ para cada condição como pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado de a_0 para cada condição.

Amostra	MB01	MB01 H	MB02 H	MB03 H
a_0	27,00	27,07	27,08	27,41

Os resultados experimentais de CTOD de carga máxima encontrados para as condições expostas nesse trabalho, seguindo a norma BS 7448-1 [51], são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de CTOD_m.

Amostra	δ_m (mm)
MB01	1,84
MB01 H	1,67
MB02 H	1,53
MB03 H	1,42

Os resultados da Tabela 7 mostram que para os corpos de prova de CTOD hidrogenados os valores de δ_m caem. Esse parâmetro de tenacidade à fratura, está relacionado a abertura na ponta da trinca. Assim, as amostras hidrogenadas apresentaram menor abertura na ponta da trinca no carregamento máximo. Isso demonstra que o hidrogênio afeta a tenacidade do material.

Quando comparados os valores de CTOD_m de MB01 e MB01H, é possível verificar uma redução na tenacidade do aço de 9,2%. Já para MB01 e MB02H, seus valores de CTOD_m têm uma variação de 16,4%. Por fim, é observada uma redução de 22,8% da tenacidade do aço, quando comparado o valor de CTOD_m para MB01 e MB03H, sendo isso explicado pelo fato da hidrogenação a 60°C introduzir cerca de 30% a mais de hidrogênio no material do que a temperatura ambiente. Isso mostra que o quão eficiente for a hidrogenação maior será a redução da tenacidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Pode-se perceber que os resultados de CTOD_m das amostras MB01H e MB02H apresentaram valores superiores ao da amostra MB03H. Essa comparação mostra que a hidrogenação a uma temperatura superior é mais efetiva na diminuição da tenacidade do que quando a temperatura ambiente. Além disso, pode-se afirmar que a hidrogenação pelo método eletroquímico, em tempos e temperaturas maiores, causará uma fragilização maior ao aço.

O valor de CTOD_m encontrado para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é muito superior ao encontrado em aços 2,25Cr-1Mo, que segundo literatura variam entre 0,48 mm e 0,54 mm [44]. Isso pode ser relacionado com os melhoramentos das propriedades

mecânicas, entre elas a tenacidade, obtidos com a introdução de 0,25% de vanádio [12, 54].

Em um trabalho que avalia os efeitos do hidrogênio em um aço superduplex são apresentados resultados de CTODm para uma amostra de solda após serviço em meio marinho como recebida e outra após recozimento a 350 °C por 120 h. A amostra como recebida apresentava 31 ppm de hidrogênio contido, e a amostra após o recozimento cerca de 2 ppm de hidrogênio contido. Os resultados de CTODm para a amostra como recebida foram em torno de 0,067 mm, já para a amostra após o recozimento esses resultados forma de 0,211 mm. Isso mostra uma redução da tenacidade à fratura de 68,2%, comparando a amostra contendo mais hidrogênio com a que contem menor quantidade do mesmo [55]. Fazendo uma conexão com os resultados apresentados nesse presente trabalho, pode-se analisar que ocorreu uma redução em proporções menores do que a apresentada no aço superduplex. Porém, é comprovada a influência negativa do hidrogênio na tenacidade do aço.

A dificuldade de hidrogenação de amostras de CTOD é devido a sua espessura consideravelmente grande. Com isso, as amostras têm geralmente apenas uma fina camada hidrogenada, não resultando em uma queda considerável da tenacidade à fratura do aço. Por esse motivo são encontrados poucos resultados na literatura relativos a testes de CTOD para o aço que é foco desse trabalho na condição hidrogenado. Além disso, os resultados de CTOD para estes aços são pouco expostos devido a questões comerciais e industriais.

4.3.1. *Fractografias*

As imagens da superfície de fratura dos corpos de prova de CTOD foram feitas na região de crescimento estável da trinca, o mais perto possível da superfície polida, onde teoricamente possui maior probabilidade de maior concentração de hidrogênio. Essa região é indicada na Figura 35 a seguir.

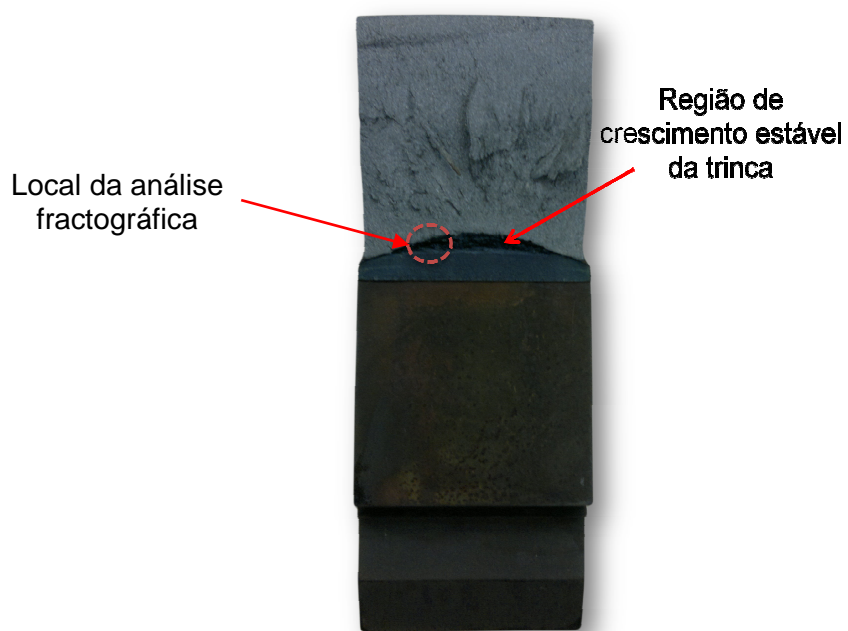


Figura 35 – Região do corpo de prova de CTOD após a fratura total de onde foram tiradas as fotos para a análise fractográfica.

A análise fractográfica utilizando MEV para cada corpo de prova de CTOD, MB01, MB01 H, MB02 H e MB03 H, são expostas a seguir nas Figuras 36, 37, 38 e 39.

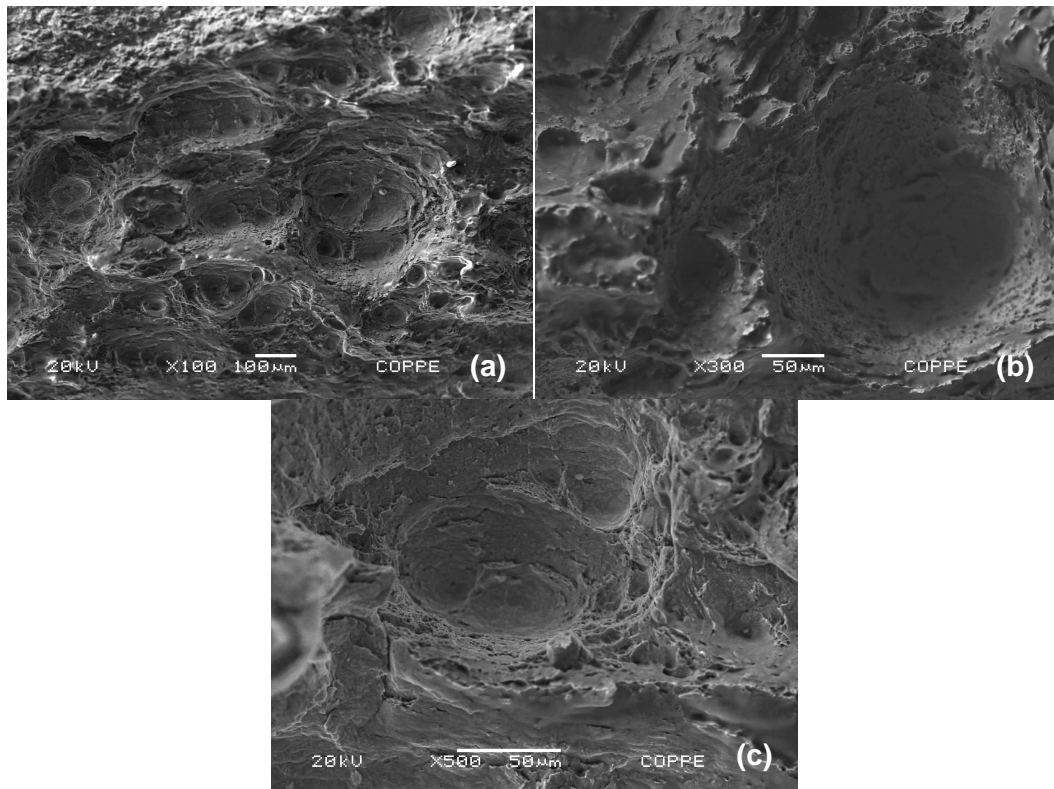


Figura 36 – Micrografias feitas no MEV da região de crescimento estável da trinca do CP MB01 com (a) aumento de 100x, (b) 300x e (c) 500x.

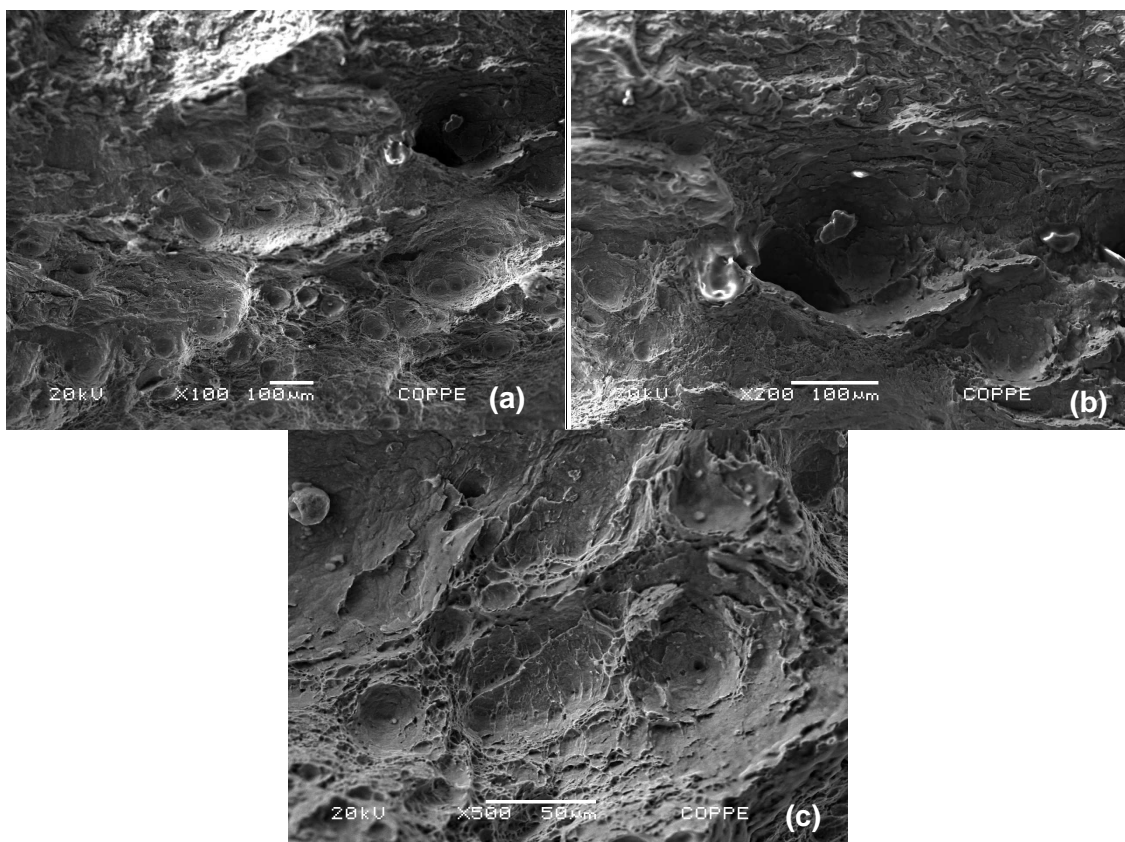


Figura 37 - Micrografias feitas no MEV da região de crescimento estável da trinca do CP MB01 H com (a) aumento de 100x, (b) 200x e (c) 500x.

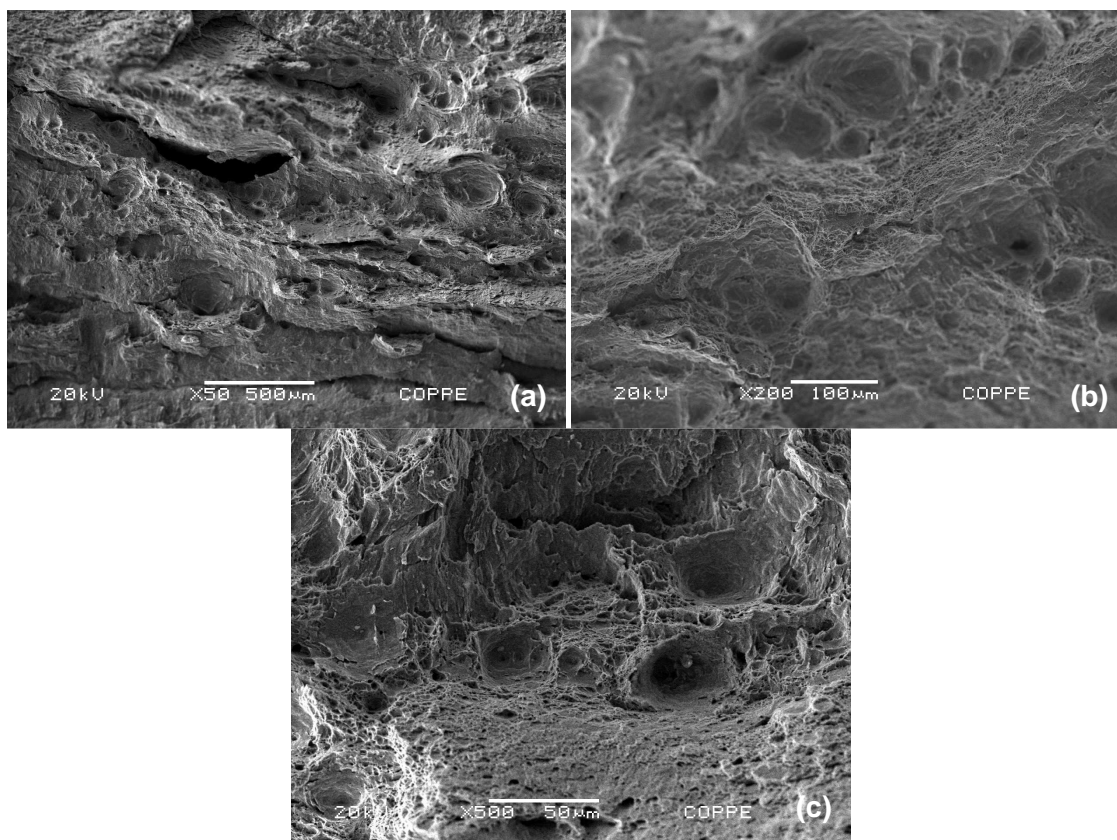


Figura 38 - Micrografias feitas no MEV da região de crescimento estável da trinca do CP MB02 H com (a) aumento de 50x, (b) 200x e (c) 500x.

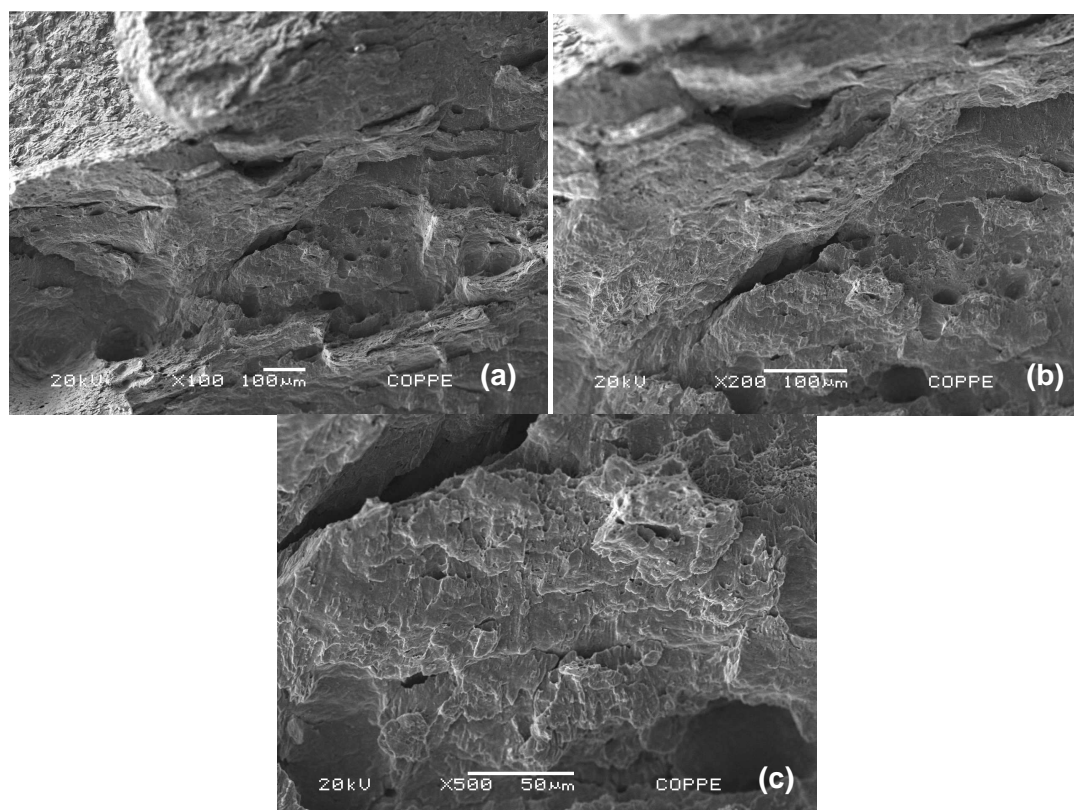


Figura 39 - Micrografias feitas no MEV da região de crescimento estável da trinca do CP MB03 H com (a) aumento de 100x, (b) 200x e (c) 500x.

Pode-se perceber que a fratura de todas as amostras possui características de uma fratura dúctil. Porém, as fractografias da amostra MB01 apresentam dimples aparentemente maiores e mais profundos quando comparados com os da amostra MB01 H, MB02 H e MB03 H. Essa pode ser uma possível indicação de que o hidrogênio tenha influenciado na tenacidade do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V.

Observando as imagens feitas no MEV da região de crescimento estável da trinca do corpo de prova MB03H é possível verificar uma fratura mista, com poucos dimples, sendo estes pequenos e rasos, regiões de quase-clivagem e algumas trincas. Essa amostra oferece grandes indícios de que o hidrogênio teve papel importante na redução da tenacidade à fratura desse aço.

4.4. Resultados de Charpy

Os resultados encontrados através do ensaio de impacto Charpy realizados a temperatura de -40 °C para corpos de prova do metal de base, na condição hydrogenada, seguem na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados do teste de impacto charpy para CPs hydrogenados.

Amostra	Energia absorvida (-40 °C)	
	[Kgf.m]	[J]
MB01H	29,23	286,60
MB02H	29,30	287,33

Os valores de ensaio de impacto Charpy para temperatura de -40 °C apresentados por *Chauvy et al.* [56] para o metal de base são em torno de 150 J para os aços 2,25Cr-1Mo. Esse resultado é abaixo do valor encontrado para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hydrogenado. *Chauvy et al.* [56] mostram que a partir de 50 °C o aço 2,25Cr-1Mo apresenta após o impacto uma energia absorvida de 280 J e se encontra no patamar de comportamento dúctil. Assim, uma hipótese seria que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui uma curva com o patamar relativo ao comportamento dúctil mais elevado, ou seja, com uma maior energia absorvida e a temperatura um pouco mais alta do que -40 °C; ou a outra suposição seria que o aço não tenha sido eficientemente hydrogenado.

Em um trabalho apresentado por *Fassina et al.* [57], onde comprova a influência degradante do hidrogênio no comportamento mecânico de dois aços, sendo um deles o aço 2,25Cr-1Mo, nomeado como ASTM A 182 F22, são apresentados

resultados do teste de impacto Charpy submetido a baixa temperatura. A temperatura de -40 °C, para o aço sem estar carregado com hidrogênio, foi obtido uma energia absorvida por volta de 270 J. Já a temperatura de -55 °C, foram obtidos resultados de energia absorvida de 240 J para o aço sem ser hidrogenado e 220 J para o aço hidrogenado eletroquimicamente, a uma densidade de corrente de 0,5 mA/cm² em temperatura ambiente por 20h. Comparando esses resultados com os obtidos no presente trabalho, pode-se verificar que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V apresenta maior tenacidade, visto que mesmo as amostras sendo hidrogenadas, apresentaram valores de energia absorvida acima dos valores obtidos para o aço 2,25Cr-1Mo.

Em outro trabalho apresentado por *Lee et al.* [58], verificou-se resultados de energia absorvida, a -40 °C, após o teste de impacto para o aço API X70 carregado e não com hidrogênio. Foram apresentados valores de 430 J para o aço sem hidrogênio e 190 J para o aço carregado com hidrogênio. Sendo mais uma vez comprovado o efeito deletério do hidrogênio na tenacidade à fratura dos aços.

Para comprovar esses efeitos no aço 2,25Cr-1Mo-0,25V é necessário a realização de novos ensaios de impacto Charpy, utilizando temperaturas menores e corpos de provas em condições hidrogenada e não hidrogenada.

Outros resultados de teste de impacto Charpy, apresentados na tabela 9, mostram que em geral a energia absorvida a temperatura de -40° C para outros aços, sem hidrogênio, é menor do que a encontrada no aço foco desse trabalho.

Tabela 9 – Resultados de impacto Charpy para outros aços.

Autor	Aço	Energia absorvida (J)
<i>Byeon et al.</i> [59]	2,25Cr-1Mo	160
<i>Grosse-Wordemann et al.</i> [60]	2,25Cr-1Mo	67,8
<i>Rajanna et al.</i>[61]	Cr-Mo-V	68
<i>JUDY et al.</i> [62]	5Ni-Cr-Mo	81,3
<i>Meireles</i> [63]	API 5L X80	150
<i>Tuma et al.</i> [64]	HT80	54

Em uma comparação, entre resultados obtidos por diferentes tratamentos térmicos, feita por *Klueh et al.* [65], através de um gráfico (Figura 40), pode-se perceber o patamar relativo ao comportamento dúctil, de um aço 2,25Cr-1Mo modificado com adições de V-Ti-B quando austenitizado e revenido, por volta de 280 J. Isso é uma indicação de que os resultados de teste de impacto Charpy encontrados nesse trabalho tenham consistência. Porém, vale ressaltar que para melhor estudo dos resultados de teste de impacto Charpy para o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V hidrogenado

e não hidrogenado, é necessário a obtenção de um número maior de ensaios. Sendo assim, a discussão dos resultados obtidos se torna difícil.

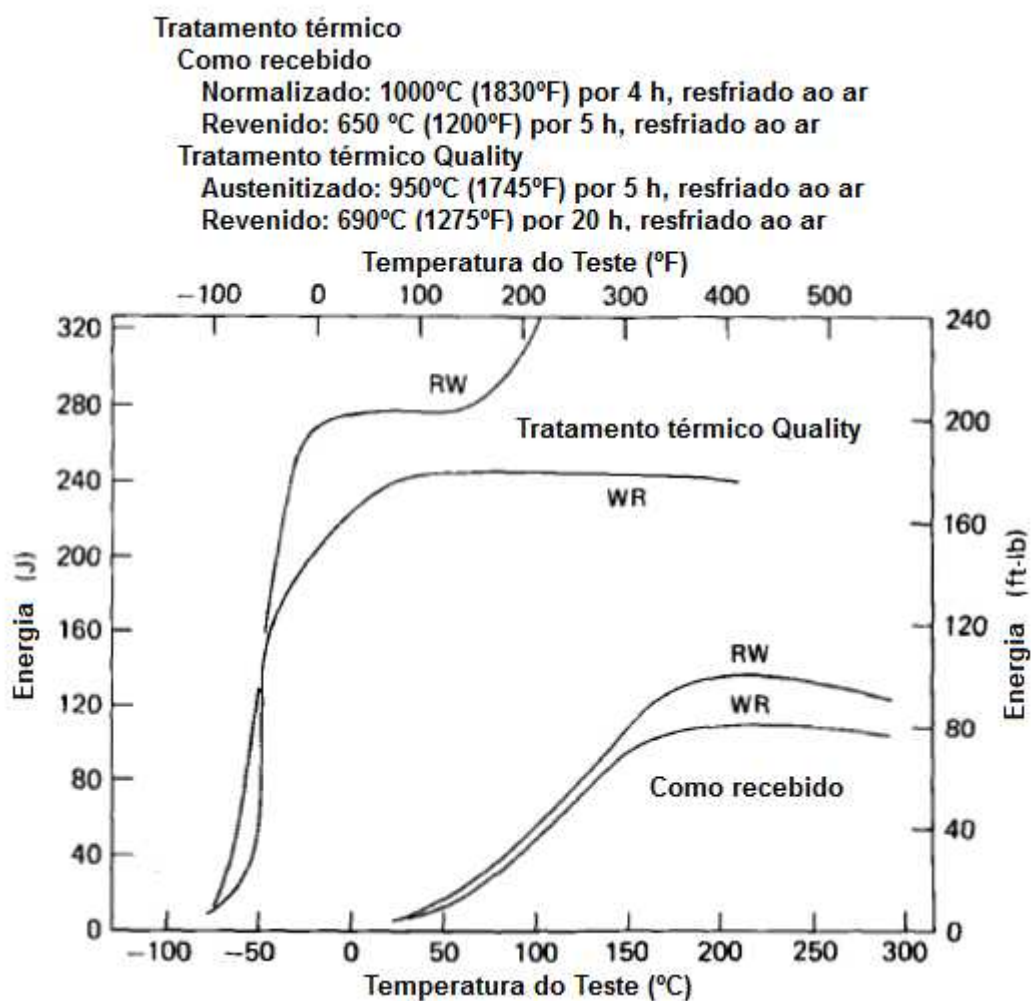


Figura 40 – Comparação das propriedades de impacto Charpy do aço V-Ti-B-modificado 2,25Cr-1Mo, na condição como recebido (normalizado e revenido), e após o tratamento quality heat. O RW indica um corpo de prova retirado na direção de laminação da chapa e vice-versa para WR [65].

4.4.1. Fractografias

As Figuras 41 e 42 são referentes as imagens obtidas no MEV da região de fratura dos corpos de prova de Charpy, respectivamente para a amostra MB01H e MB02H.

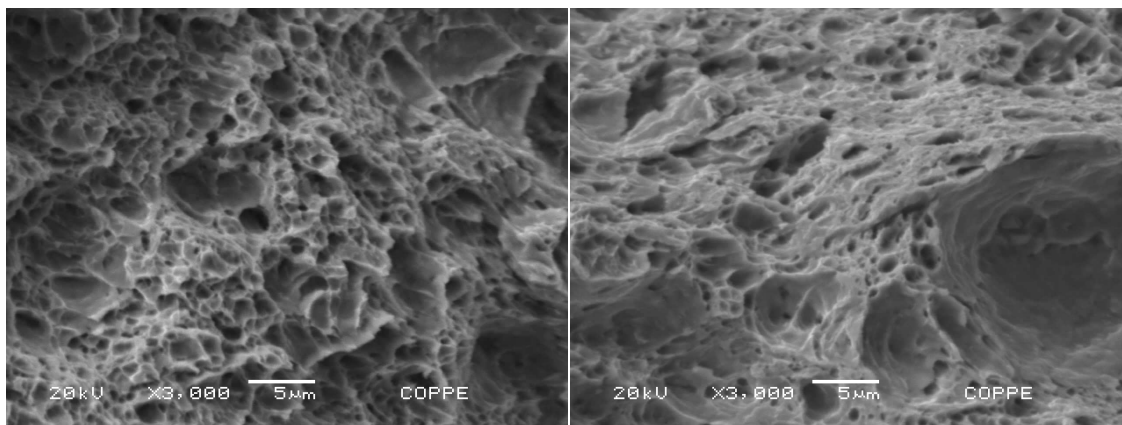


Figura 41 – Fractografias da amostra MB01H obtidas no MEV.

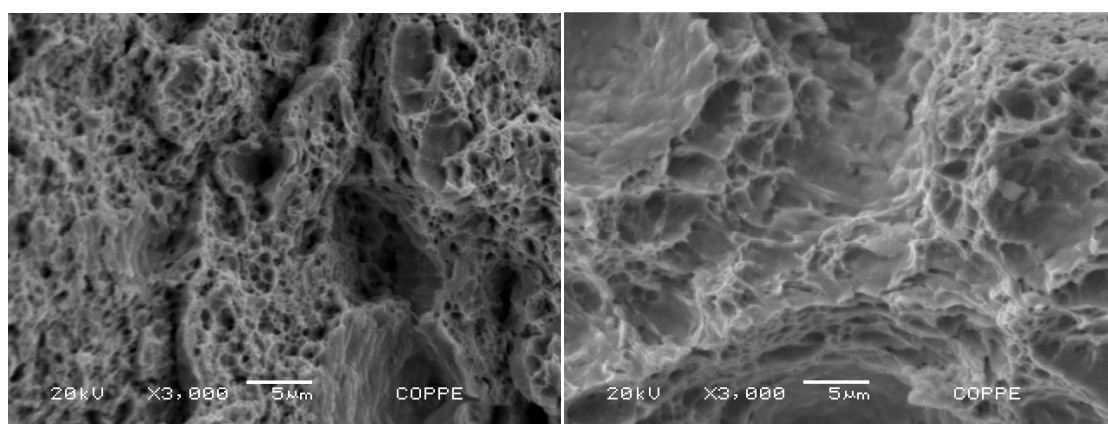


Figura 42 - Fractografias da amostra MB02H obtidas no MEV.

As fractografias tanto da amostra MB01H quanto da MB02H apresentam superfície de com grande quantidade de dimples, o que caracteriza uma fratura aparentemente dúctil.

4.5. Considerações Finais

Por fim, é possível perceber que o aço 2,25Cr-1Mo-0,25V possui ótimas propriedades mecânicas quando comparado com os aços da família Cr-Mo, em especial uma elevada tenacidade. Apesar das perdas de tenacidade à fratura após sofrer hidrogenação, o aço mostrou excelentes propriedades mecânicas.

5. CONCLUSÕES

Do trabalho realizado durante esta pesquisa pode-se concluir que:

- Os valores da componente plástica de abertura da trinca (V_{pl}) para as amostras de CTOD hidrogenadas apresentaram-se menores quando comparado ao valor de V_{pl} para a amostra não hidrogenada. Além disso, o valor de V_{pl} para a amostra hidrogenada a temperatura de 60 °C foi menor do que o valor resultante das amostras hidrogenadas a temperatura ambiente. Isso demonstra que o aumento da concentração de hidrogênio reduziu o campo plástico de deformação.
- As amostras do metal de base, na condição como recebida, apresentaram diminuição da tenacidade à fratura após sofrerem hidrogenação em solução de 0,1M de NaOH, chegando a apresentar uma queda de até 22,8% da tenacidade à fratura quando hidrogenado a temperatura de 60 °C. Sendo resultado da introdução de aproximadamente 30% a mais de hidrogênio do que a temperatura ambiente.
- A hidrogenação realizada com uso de corrente contínua se mostrou mais eficiente do que a aplicação de corrente alternada. Visto que, a temperatura ambiente, a amostra hidrogenada com corrente alternada apresentou uma redução da tenacidade à fratura do aço de 9,2% enquanto que para corrente contínua foi obtido uma redução de 16,4%.
- A região de fratura relativa ao crescimento estável da trinca nas amostras de CTOD mostram microcavidades de menores tamanho e profundidade, além de estarem em menor quantidade. Essas regiões podem ser interpretadas como a ocorrência uma fratura menos dúctil devido a maior concentração de hidrogênio contido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANTALFFY, L. P., CHAKU, P. N., CANONICO, D. A., **The potential for using high chromium ferritic alloys for hydroprocessing reactors.**, International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 79, n. 8-10, 2002.
- [2] ASM, I. H. C. ASM Handbook, v. 13A. ASM International, 2003.
- [3] DECKWER, W. D., **Bubble Column Reactors, John Wiley and Sons.**, New York, 1992.
- [4] Belleli Energy CPE, site: <http://www.bellelienergycpe.com>, acessado em 26/05/13.
- [5] LEMUS TORRES, L.F., **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido.**, Tese de D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COOPE/UFRJ, 2011.
- [6] COSTA, L. R. O., **Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da junta soldada do aço 2,25Cr-1Mo.**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COOPE/UFRJ, 2011.
- [7] SIQUARA, P. C., **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio.**, Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2006.
- [8] FURTADO, H.C., **Avaliação de aços ferríticos Cr-Mo operando em regime de fluência.**, Tese de D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2003.
- [9] VISWANATHAN, R., BAKKER, W.T., **Materials for Boilers in Supercritical Power Plants.**, In: Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, pp. 1-22, Miami Beach, July 2000.
- [10] BAIRD, J.D., **Strengthening Mechanisms in Ferritic Creep Resistant Steels, in Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys.**, The Metals Society, 1974.

- [11] CHATTOPADHYAY, P., **Technological challenges in manufacturing of heavy reactors using new generation 2,25Cr-1Mo-0,25V steel.**, Laser & Toubro Limited, Hazira Manufacturing Complex, Surat.
<http://www.scribd.com/doc/23543140/Technological-Challenges-in-Manufacturing-of-Heavy-Reactors-Using-New-Generation-2-25Cr-1Mo-0-25V-Steel>, acessado em 12/05/13.
- [12] CHAUVY, C., PILLOT, S., **Prevention of weld metal reheat cracking during Cr-Mo-V heavy reactors fabrication.**, Proceedings of PVP 2009 – 2009 ASME pressure Vessels and Piping Division Conference, 2009.
- [13] KRAUSS, G., **Steels: heat treatment and processing principles.**, Ohio, USA: ASM International, 1.ed., 2.pr, May, 1993.
- [14] SILVA, A. L. V. C., MEI, P.R., **Aços e ligas especiais.**, 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2006.
- [15] BAHDESHIA, H. K. D. H., STRANG, A., BANKS, W. M., CONROY, R. D., GOULETTE, M. J., **Power plants steels: Remanent life assesment and the approach to equilibrium.**, In: 4th International Charles Parsons Turbine Conference, advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing, Institute of Materials, London, UK, pp. 718-741, 1997.
- [16] ZUMPARO JUNIOR, P., **Tenacidade à fratura na ZAC de aços 2,25Cr-1Mo.**, Tese de M.Sc., UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2003.
- [17] POPE, A., **Curso de mecânica da fratura: tenacidade de metais de solda**, Rio de Janeiro, RJ: Petrobras/Serec/Cen-Sud, pp. 2-28, Junho 1997.
- [18] ANDRÉN, H. O., **Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals.**, Applied Surface Science, v. 87-88, pp. 200-206, 1995.
- [19] MENDES, M. C., **Efeito da redução do teor de C sobre a resistência à fluência de juntas soldadas de um aço do tipo CrMoW(V).**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COOPE/UFRJ, 2012.

- [20] AL-MAZROUEE, A., SINGH RAMAN, R. K., IBRAHIM, R. N., **Effect of posto weld heat treatment on the oxide scaling of Cr-Mo steel weldments.**, Journal of Materials Processing technology , v. 164-165, pp. 964-970, 2005.
- [21] FUKAI, Y., **The metal-hydrogen system.**, Springer Series in Material. Science Letters, v. 9., 1993.
- [22] KROM, A., BAKKER, A., **Hydrogen trapping models in steel.**, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 31, n. 6, 2000.
- [23] DE MIRANDA, P.E.V., RODRIGUES, J.A., **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações em Engenharia.**, Editora Didática Científica Ltda., Rio de Janeiro, 1994.
- [24] TAN, J., CHAO, Y. J., **Effect of service exposure on the mechanical properties of 2.25Cr-1Mo pressure vessel steel in a hot-wall hydrofining reactor.**, Materials Science and Engineering: A, v. 405, n. 1-2, 2005.
- [25] OLIVEIRA, S. P., MIRANDA, P. E. V., **Caracterização crítica de hidrogênio para a fragilização de hidrogênio em aços.**, Revista Matéria, vol. 5, 2000.
- [26] ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D., **Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in highstrength steels.**, Engineering Failure Analysis, vol. 9, pp. 167-184, 2002.
- [27] SCHLOGL, S.M., SVOBODA, J., VANDER GIESSEN, E., **“Evolution of the Methane Pressure in a Standard 2,25Cr-1Mo Steel During Hydrogen Attack”**, Acta Mater., 49, pp. 2227-2238, 2001.
- [28] NELSON, G., **Operating limits and incubation times for steels in hydrogen Service.**, In: Proceedings American Petroleum Institute, v. 45, pp. 190-195. API, 1965.
- [29] JANSSEN, M.; ZUIDEMA, J.; WANHILL, R.J.H., **Fracture mechanics.**, Spon Press, 2nd ed., 2004.
- [30] BRANCO, C.M.; FERNANDES, A.A., CASTRO, P.M.S.T., **Fadiga das Estruturas Soldadas.**, Fundação Calouste Gulbenkian, 2nded., 1999.

- [31] SOUZA, F. H. L., **Avaliação da tenacidade à fratura pela técnica de CTOD para o tubo de aço X65Q API 5L hidrogenado em ambiente com H₂S.**, Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, 2011.
- [32] MARTINS, I.P., **Curvas J-R e CTOD de aços estruturais segundo normas ASTM e BSI.**, Projeto de Graduação, Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.
- [33] RICE JR., **A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks.**, J Appl Mech, v.35, pp. 379–86, 1968.
- [34] ZHU, X.K.; JOYCE, J.A., **Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization.**, Engineering Fracture Mechanics, v.85, pp1-46, 2012.
- [35] HUTCHINSON, J.W., **Singular behavior at the end of a tensile crack in a hardening material.**, J Mech Phys Solids, v.16 ,pp. 13–31, 1968.
- [36] RICE, J.R.; ROSENGREN, G.F., **Plane Strain deformation near a crack tip in a power law hardening material.**, J Mech Phys Solids, v.16, pp. 1–12, 1968.
- [37] RICE, J.R.; PARIS, P.C.; MERKLE, J.G., **Some further results of J-integral analysis and estimates. In: Progress in flaw growth and fracture toughness testing.**, ASTM STP 536. American Society for Testing and Materials, pp. 231–45, 1973.
- [38] MERKLE, J.G.; CORTEN, H.T., **A J integral analysis for the compact specimen considering axial force as well as bending effects.**, J Press Ves Technol, v.96, pp. 286–92, 1974.
- [39] SUMPTER, J.D.G.; TURNER, C.E., **Method for laboratory determination of JC (contour integral for fracture analysis). In: Cracks and fracture.**, ASTM STP 601. American Society for Testing and Materials, 1976.
- [40] WELLS, A.A., **Application of fracture mechanics at and beyond general yielding.**, British Welding Journal, v.10, pp.563-570, 1963.
- [41] DUGDALE, D.S., **Yielding of steel sheets containing slits.**, J Mech Phys Solids, v.8, pp.100–8, 1960.

- [42] GOODIER, J.N.; FIELD, F.A., **Plastic energy dissipation in crack propagation.**, Fracture of solids. New York: Wiley, pp. 103–18, 1963.
- [43] BURDEKIN, F.M., STONE, D.E.W., **The crack opening displacement approach to fracture mechanics in yielding materials.**, J Strain Anal, v.1, pp.145–53, 1966.
- [44] ZUMPANO Jr, P.; FERREIRA, I., **Tenacidade à fratura na zona afetada pelo calor de aços 2,25Cr-1Mo.**, Revista Iberoamericana de Ingenieria Mecânica, v. 9, Nº 1, pp. 135-142, 2005.
- [45] TUMA, J.; GUBELJAK, N.; SUSTARSIC, B.; BUNDARA, B., **Fracture toughness of a high-strength low-alloy steel weldment.**, Materiali in Tehnologije, v. 40, 2006.
- [46] SANTOS, T. F. A.; HERMENEGILDO, T. F. C.; AFONSO, C. R. M.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P., **Fracture toughness of ISO 3183 X80M (API 5L X80) steel friction stir welds.**, Engineering Fracture Mechanics, v. 77, pp. 2937-2945, 2010.
- [47] CASTELLUCCIO, G. M.; BRAVO, R. E.; ERNST, H. A.; YAWNY, A. A.; PEREZ IPIÑA, J. E., **Fracture toughness of the heat affected zone in girth welds.**, Congreso SAM/CONAMET 2007.
- [48] SOUZA, S. A., **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**, 5ª Ed. – Edgard Blüncher, 1982.
- [49] PAULO, L. A. B. F., **Estudos do efeito de tratamentos térmicos de simulação de fragilização pelo revenido em juntas do aço 2,25%Cr-1,0%Mo.**, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Março 1998, 128 p. Dissertação(Mestrado).
- [50] BOCQUET, P.; BERTONI, A.; BERZOLLA, A., **Development of a new Cr Mo V steel grade for petrochemical applications - Demonstration of the industrial feasibility.**, Technical Steel Research, European Commission, 1997.
- [51] Norma BS 7448-1 - **Fracture mechanics toughness tests - parte 1. Method for determination of K_{IC} , critical CTOD and critical J values of metallic materials**, 1991.
- [52] Norma ASTM E23 – 12c – **Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials**, 2013.
- [53] BHADESHIA, H. K. D. H., **Interpretation of the microstructure of steels.**, Graduate Institute of Ferrous Technology (GIFT).

- [54] IMGRAM, A.G.; IBARRA, S.; PRAGER, M., **A Vanadium modified 2¼Cr-1Mo steel with Superior Performance in Creep and Hydrogen Service.**, ASME PVP vol.201, pp. 1-28, New York, 1990.
- [55] BOURGEON, A.; ALI, M.; WOOLLIN, P., **Effect of hydrogen and strain rate on superduplex stainless steel weld metal fracture toughness and fracture morphology.**, Duplex Stainless Steel International Conference. France, 2010.
- [56] CHAUVY, C.; PILLOT, S., **Effect of Temper and Hydrogen Embrittlement on Mechanical Properties of 2,25Cr-1Mo Steel Grades – Application to Minimum Pressurizing Temperature (MPT) Issues.**, 3rd International Workshop on Degradation in Metallic Materials, Rio de Janeiro, 2012.
- [57] FASSINA, P.; BOLZONI, F.; FUMAGALLI, G.; LAZZARI, L.; VERGANI, L.; SCIUCCATI, A., **Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behavior of two pipeline steels.**, Engineering Fracture Mechanics, v.81, pp. 43-55, 2012.
- [58] LEE, J.A.; LEE, D.H.; SEOK, M.Y.; BAEK, U.B.; LEE, Y.H.; NAHM, S.H.; JANG, J.I., **Hydrogen-induced toughness drop in weld coarse-grained heat-affected zones of linepipe steel.**, Materials Characterization, 2013.
- [59] BYEON, J. W.; KWUN, S. I., **Nondestructive Evaluation of Thermally Degraded 2.25Cr–1Mo Steel by Electrical Resistivity Measurement.**, Materials Transactions, v. 44, No. 6 , pp. 1204 to 1208, 2003.
- [60] GROSSE-WORDEMAN, J.; DITTRICH, S., **Prevention of Temper Embrittlement in 2,25Cr-1Mo Weld Metal by Metallurgical Actions.**, Welding Research Supplement, pp. 123-128, 1983.
- [61] RAJANNA, K.; BHAMBRI, S. K., **An assessment of a CrMoV cast steel weld joint for dynamic fracture behavior.**, Engineering Fracture Mechanics, v. 29, No. 4, pp. 387-399, 1988.
- [62] R. W. JUDY, JR., P. P. PUZAK AND E. A. LANGE, **Characterization of Fracture Toughness of 5Ni-Cr-Mo-V Steel by Charpy V-Notch and Dynamic Tear Tests.**, WELDING RESEARCH SUPPLEMENT, 1970.
- [63] MEIRELES, A. M., **Avaliação dos parâmetros de curvamento por indução em tubos da classe api 5l x80.**, Tese de M.Sc., Programa de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, 2009.
- [64] TUMA, J. V.; SEDMAK, A., **Analysis of the unstable fracture behaviour of a high strength low alloy steel weldment.**, Engineering Fracture Mechanics, v. 71, pp. 1435–1451, 2004.
- [65] KLUEH, R. L.; SWINDEMAN, R. W., **Mechanical Properties of a Modified 2,25Cr-1Mo Steel for Pressure Vessel Applications.**, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Metals and Ceramics Division, 1983.